

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

5



日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 6月25日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第179290号

出願人

Applicant (s):

ソニー株式会社
財団法人地球環境産業技術研究機構

RECEIVED

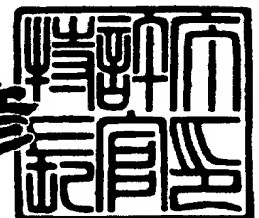
MAR 28 2001

TC 1700

2000年 4月14日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3027278

【書類名】 特許願

【整理番号】 9800720902

【提出日】 平成11年 6月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 阿多 誠文

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 ラム マティアス

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【特許出願人】

【識別番号】 591178012

【住所又は居所】 京都府相楽郡木津町木津川台 9 丁目 2 番地

【氏名又は名称】 財団法人 地球環境産業技術研究機構

【代表者】 小林 庄一郎

【代理人】

【識別番号】 100076059

【弁理士】

【氏名又は名称】 逢坂 宏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001775

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707812

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭素系複合構造体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体と炭素系薄膜とフラーレン系薄膜との積層体からなる炭素系複合構造体。

【請求項 2】 前記基体の平滑面上に前記炭素薄膜と前記フラーレン系薄膜とがこの順に積層されている、請求項 1 に記載の炭素系複合構造体。

【請求項 3】 前記基体の前記平滑面のラフネス（R a）が $1\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項 2 に記載の炭素系複合構造体。

【請求項 4】 前記基体上に、第 1 電極と前記炭素系薄膜と前記フラーレン系薄膜と第 2 電極とがこの順に積層されている、請求項 1 に記載の炭素系複合構造体。

【請求項 5】 前記基体及び前記第 1 電極が透明である、請求項 4 に記載の炭素系複合構造体。

【請求項 6】 前記基体上に、前記炭素系複薄膜と一对の電極とがこの順に積層され、少なくとも前記一对の電極間に前記フラーレン系薄膜が形成されている、請求項 1 に記載の炭素系複合構造体。

【請求項 7】 前記炭素系薄膜が有機化合物の熱分解法により形成された膜である、請求項 1 に記載の炭素系複合構造体。

【請求項 8】 前記フラーレン系薄膜がフラーレン重合体膜またはフラーレン蒸着膜である、請求項 1 に記載の炭素系複合構造体。

【請求項 9】 基体上に、炭素系薄膜を有機化合物の熱分解により形成する工程と、フラーレン系薄膜を形成する工程とを行う、炭素系複合構造体の製造方法。

【請求項 10】 前記基体を研磨し、この研磨された平滑面に前記炭素系薄膜と前記フラーレン系薄膜とをこの順に形成する、請求項 9 に記載の炭素系複合構造体の製造方法。

【請求項 11】 前記基体の前記平滑面のラフネス（R a）を $1\ \mu\text{m}$ 以下とする、請求項 10 に記載の炭素系複合構造体の製造方法。

【請求項 1 2】 前記フラーレン系薄膜をフラーレンの蒸着法または重合法により形成する、請求項 9 に記載の炭素系複合構造体の製造方法。

【請求項 1 3】 前記フラーレンの重合法として、プラズマ重合法、マイクロ波重合法、電解重合法、電子線重合法、X線重合法または光重合法を用いる、請求項 1 2 に記載の炭素系複合構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フラーレン系薄膜を用いた炭素系複合構造体、及びその製造方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

最近、炭素系薄膜の特性（導電性など）を生かすべく、基板上に炭素系薄膜と、これとは異質の薄膜とを積層したセンサーデバイスが開発されている。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記した如き炭素系薄膜をフラーレン系薄膜と組み合わせ、各層間の密着性を改善した、電荷移動能力などの独得の光学性能を有する炭素系複合構造体、及びその製造方法を提供することにある。

【0 0 0 4】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明の炭素系複合構造体は、基体と炭素系薄膜とフラーレン系薄膜との積層体からなることを特徴とするものである。

【0 0 0 5】

また、本発明の炭素系複合構造体の製造方法は、基体上に、炭素系薄膜を有機化合物の熱分解により形成する工程と、フラーレン系薄膜を形成する工程とを行うことを特徴とするものである。

【0 0 0 6】

本発明の炭素系複合構造体は、基体上に積層される炭素系薄膜とフラーレン系

薄膜（フラーレン蒸着膜又は重合体膜であって、その詳細については後述する）とが、ともに殆ど炭素から構成されているので、互いに親和性が良好であり、そのため両膜間の密着性は高い。

【0007】

また、炭素系薄膜は、基体の表面が平滑であればあるほどこれと強く密着でき、緻密で力学的強度の大きな膜に形成され、しかもその表面は基体表面に倣って（又は追隨して）平滑面に形成されるので、更にその上に積層され得るフラーレン系薄膜とも、強く密着できる。

【0008】

一方、本発明の炭素系複合構造体は、炭素系薄膜が良好な導電性を有し（導電率は例えば約 10^{-2} S/cm ）、この上にフラーレン系薄膜が積層される場合は、このフラーレン系薄膜は炭素系薄膜の価電子帯よりさらに 2.0 eV 程度低いエネルギー価電子帯のエッジを有し、ドナーアクセプターとして機能するので、光誘起により電荷移動が可能であり、太陽電池として好適な用途を有するほか、基質に対して導電性が明瞭に変化するので、ガスや圧力にたいする耐久性の優れたセンサーデバイスとして、重要な用途が開けている。

【0009】

このような優れた効果を有する炭素系複合構造体は、本発明の前記製造方法によって製造することができる。

【0010】

本発明の製造方法は、基体上に、炭素系薄膜を形成する工程と、フラーレン系薄膜を形成する工程とを行うものであって、工程数の少ない実施の容易な方法であり、前記炭素系複合構造体を効率よく製造することが可能である。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の炭素系複合構造体は、図 1（A）に示すように、石英ガラス等の基板 1 の上に、炭素系薄膜 2 と、フラーレン蒸着膜又はフラーレン重合体膜からなるフラーレン系薄膜 3 とが積層された構造が好ましい。このような構造とすると、フラーレン系薄膜 3 中で発生したキャリアや基板 1（実際には電極から注入され

る) キャリアが炭素系薄膜 2 へ移動し易くなり、電荷移動性が向上する。

【0012】

また、特に太陽電池の用途に用いるときは、図 1 (B) に示す如く、基板 1 上に炭素系薄膜 2 と接する金属などの対向電極 4 を設け、且つフラーレン系薄膜 3 上に ITO (インジウム酸化物にスズをドーピングしたもの) などの光透過性電極 5 を設けることが好ましい。このような構造とすると、光誘起による電荷移動が可能となり、太陽電池や発光ダイオードなどに好適な用途が開ける。

【0013】

また、特にガスや圧力のセンサーの用途に供するときは、図 1 (C) に示すように、炭素系薄膜 2 の上に一对の電極 5 a、5 b (楕形電極など) を取付け、さらにこれら電極 5 a、5 b の間にフラーレン系薄膜 3 を形成することが好ましい (なお、フラーレン系薄膜 3 上に電極 5 a、5 b を設けてもよい)。このフラーレン系薄膜 3 は基質を吸着すると室温でも導電性が高くなり、従って電気抵抗の測定により基質温度のセンサーとして用いることができる。

【0014】

なお、前記光透過性電極 5 や電極 5 a、5 b の材料としては、一般的に前記した ITO (インジウム酸化物にスズをドーピングしたもの) が好ましいが、これ以外にも、金、銀、白金、ニッケルなどの薄膜も使用できる。

【0015】

また、前記対向電極 4 の材料としては、アルミニウム、マグネシウム、インジウムなどの金属の 1 種又はその合金、あるいは ITO などがある。

【0016】

これらの電極は、蒸着、スパッタリング、電子銃、電解メッキなどの手法により、形成することができる。なお、光透過性電極に ITO 以外の材料を用いるときは、層厚をより薄くして、光透過性を確保することが重要である。

【0017】

本発明者の検討によると、炭素系薄膜 2 と接する基板 1 の表面は平滑度の高いものほど好ましく、具体的にはラフネス：平均表面粗さ (Ra) が $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この条件を外れると、炭素系薄膜 2 は基板 1 との密着性が

不十分になり、機械的強度が小さくなり易い。

【0018】

基板1としては、石英ガラスやシリコンなどからなる単体基板だけでなく、この単体基板上に金属等の導電性層を形成した複合基板も用いることができる。

【0019】

これら基板の表面を平滑にする手段としては、公知の機械的研磨加工、化学的表面加工、物理的表面加工などが挙げられる。

【0020】

本発明では、炭素系薄膜を形成するのに、炭素を含有する有機化合物の熱分解（熱CVD法）を適用する。或いは、無機物でも、気化できるものであれば、気化させて薄膜状に炭素系薄膜として堆積可能であり、本発明に使用できる。

【0021】

この方法は、電気炉、高周波炉、あるいはその他の加熱装置を用いて有機化合物を気相で加熱分解するものであり、基板を収納した加熱装置内にガス状有機化合物をキャリアガスに随伴させて導入し、基板を通常600～2000℃、好ましくは700～1200℃に加熱する。このようにすると、有機化合物は熱分解して、基板上に殆ど炭素からなる炭素系薄膜を形成することができる。

【0022】

前記有機化合物の主な例を挙げると、トルエン、アニリンなどの芳香族炭化水素又はその誘導体、メタン、エタン、プロパンなどのアルカン類、アセチレン等のアルキン類、ヘキサン、オキサン等の脂肪族炭化水素、フラン、ジオキサン、チオフェン、ピリジンなどの複素環式化合物、それにフラーレン分子などの炭素化合物があり、これらは2種以上を混合して用いることもできる。ただし、これらの有機化合物を使用するにあたって特に取扱時の安全性が問題になる場合は、できるだけ毒性の低い有機化合物を選ぶに越したことはない。

【0023】

なお、前記キャリアガスとしては、窒素やアルゴンを始めとする不活性ガス、あるいはこの不活性ガスと水素ガスとの混合ガスが適当である。

【0024】

こうして形成される炭素系薄膜は、平滑な基板表面と同様、その表面が著しく細かい平滑面となり、銀白色の鏡面を呈する。言い換えれば、本発明における炭素系薄膜の密着性（さらには製膜性）は、基板の表面性に著しく左右される。

【0025】

それに、この炭素系薄膜は緻密で硬くて弾性を有する膜であり、ビッカース硬度は500以上で、そのヤング率の特性から、スピーカー等の振動板にさえ使用できるほどである。

【0026】

さらに、この炭素系薄膜は、金属的挙動を示すグラファイトと、半導体的導電性を示すアモルファスカーボンとの、言わば中間的な特性を有しており、導電性の温度依存性はきわめて小さい。しかも、膜のバンドギャップが小さいことと、膜がグラファイト様の小片を含むことから、その導電性は良好である（炭素系薄膜の導電率は 10^{-2} S/cm 程度）。これに比べ、他の有機膜は単なる抵抗体としてのIV特性しか得られない。

【0027】

次に、前記炭素系薄膜に接して形成されるフラーレン系薄膜と言うのは、フラーレン蒸着膜又はフラーレン重合体膜のことを指し、膜の強度や耐久性等を考慮に入れば、とくに後者を選択することが望ましい。フラーレン蒸着膜の導電率は約 10^{-13} S/cm （価電子帯のレベルは炭素系薄膜より2.0 eV程度低い。）、フラーレン重合体膜の導電率は約 $10^{-11} \sim 10^{-7} \text{ S/cm}$ （価電子帯のレベルはフラーレンより0.7 eV程度高い。）である。但し、蒸着膜の場合には、大気中での評価中、約1日で特性は完全に失なわれ易いが、重合体化すれば、1ヶ月後でも特性はほとんど変化しない。

【0028】

いずれの膜も、フラーレン分子を原料として製膜されるものであるが、何分にもこのフラーレンという物質、その開発の歴史が新しいので、以下、直ぐに製膜法（又は重合法）の説明に入るよりは、先ずはフラーレン分子そのものの発見から順を追って説明していきたい。

【0029】

フラーレンはダイヤモンドや黒鉛と同様に炭素原子のみからなる一連の炭素化合物のことである。その存在が確かめられたのは今世紀末に大分近づいてきた頃で、1985年に炭素のレーザアブレーションによるクラスタービームの質量分析スペクトル中に発見された。しかし実際に製造法が確立されるにはさらに5年の歳月を待たねばならず、1990年に至って初めて炭素電極のアーカ放電によるフラーレン(C_{60})の製造法が見い出され、それ以来、フラーレンは炭素系半導体材料等として注目される存在となっている。(Kratschmer, W.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D.R. Chem. Phys. Lett. 1990, 170, 167. Kratschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. Nature 1990, 347, 354.)

【0030】

フラーレンは、60個以上の偶数個の炭素原子が球状に結合して分子集合体を構成した球状炭素 C_n ($n=60, 70, 76, 78, 80, 82, 84 \dots$ など)である。中でも特に代表的なのは、初めに挙げた炭素数が60の C_{60} と70の C_{70} である。このうち C_{60} フラーレンは正二十面体の頂点を全て切り落として正五角形を出した切頭二十面体と呼ばれる多面体構造を有し、図2に示すようにその60個の頂点が全て炭素原子で占められた言わばサッカーボール型の分子構造を有する。それに対して、 C_{70} は図3に示すようにラグビーボール型の分子構造を有する。

【0031】

C_{60} の結晶は C_{60} 分子が面心立方構造に配置され、バンドギャップが約1.6 eVであって半導体とみなせる。純粋な状態では約 $10^{14} \Omega/\text{cm}$ の電気抵抗を有する。そして、500℃で約1 mm Torrの蒸気圧があり、昇華によって薄膜を蒸着することができる。 C_{60} に限らず、フラーレン分子は真空又は減圧下において容易に気化できることから、蒸着膜を形成し易い素材である。

【0032】

しかしながら、最も量産性に富む C_{60} や C_{70} 等のフラーレン分子は双極子モーメントがゼロであることから、それから得られる蒸着膜は、分子間にファン・デル・ワールス力しか働かず、強度的に脆弱である。そのため、この蒸着膜を空気

中にさらすと、フラーレン分子間の隙間に酸素や水分子等が拡散進入し易く（図 34 参照）、その結果、構造的に劣化するだけでなく、その電子物性に悪影響を及ぼすことがある。このようなフラーレン蒸着薄膜の脆弱さは、フラーレンを薄膜電子デバイスの製作に適用するとき、デバイスの安定性の面で問題となる。さらにフラーレン分子間へ拡散進入した酸素分子により常磁性中心が発現するので、その薄膜特性の安定性の面からも問題があった。

【0033】

このような問題点を克服するため、近年、フラーレン分子同士を重合させる、いわゆるフラーレン重合体膜の製造方法が提唱されている。その代表例として光誘起によるフラーレン重合体の製膜方法を挙げることができる。〔(a) Rao, A.M.; Zhou, P.; Wang, K.-A.; Hager, G.T.; Holden, J.M.; Wang, Y.; Lee, W.-T.; Bi, X.-X.; Eklund, P.C.; Cornett, D.S.; Duncan, M.A.; Amster, I.J. *Science* 1993, 256, 955. (b) Cornett, D.C.; Amster, I.J.; Duncan, M.A.; Rao, A.M.; Eklund, P.C. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 5036. (c) Li, J.; Ozawa, M.; Kino, N.; Yoshizawa, T.; Mitsuki, T.; Horiuchi, H.; Tachikawa, O.; Kishio, K.; Kitazawa, K. *Chem. Phys. Lett.* 1994, 227, 572.〕

【0034】

この方法はあらかじめ製膜したフラーレン蒸着膜に対し、蒸着後に光照射を行うものであるが、重合時に生じる体積収縮のため膜の表面に無数のヒビがはいり易く、強度の面で問題がある。しかもこの方法では、面積の広い均一な薄膜を製膜することは著しく困難である。

【0035】

その外にも、フラーレン分子に圧力や熱を加えるか、あるいはフラーレン分子同士を衝突させることによってフラーレン重合体膜を製膜できることが知られているが、これらの方法では製膜はできても薄膜を得ることは困難である。〔分子衝突法 (a) Yeretizian, C.; Hansen, K.; Diederich, F.; Whetten, R.L. *Nature* 1992, 359, 44. (b) Whetten, R.L.; Yeretizian, C. *Int. J. Mod. Phys.* 1992, B6, 3801. (c) Hansen, K.; Yeretizian, C.; Whetten, R.L. *Chem. Phys. Lett.* 1994, 218, 462. (d) Seifert, G.; Schmidt, R. *Int. J. Mod. Phys.* 1992, B6, 3845. イオンビーム法 (a) Se

raphin, S.; Zhou, D.; Jiao, J. J. Mater. Res. 1993, 8, 1995. (b) Gaber, H.; Busmann, H.-G.; Hiss, R.; Hertel, I. V.; Romberg, H.; Fink, J.; Bruder, F.; Brenn, R. J. Phys. Chem, 1993, 97, 8244. 圧力法 (a) Duclos, S. J.; Brister, K.; Haddon, R. C.; Kortan, A. R.; Thiel, F. A. Nature 1991, 351, 380. (b) Snoke, D. W.; Raptis, Y. S.; Syassen, K. 1 Phys. Rev. 1992, B45, 14419. (c) Yamawaki, H.; Yoshida, M.; Kakudate, Y.; Usuda, S.; Yokoi, H.; Fujiwara, S.; Aoki, K.; Ruoff, R.; Malhotra, R.; Lorents, D. J. Phys. Chem. 1993, 97, 11161. (d) Rao, C. N. R.; Govindaraj, A.; Aiyer, H. N.; Seshadri, R. J. Phys. Chem. 1995, 99, 16814.]

【 0 0 3 6 】

一方、これら従来法に替るフラーレン重合法（又は製膜方法）として注目に値するのが、本発明者が先に提唱したプラズマ重合法やマイクロ波（プラズマ）重合法である。（たとえばTakahashi, N.; Dock, H.; Matsuzawa, N.; Ata, M. J. Appl. Phys. 1993, 74, 5790.）。このような方法で得られるフラーレン重合体（図 3 2 及び図 3. 3）の膜は、フラーレン分子が電子励起状態を経て重合してできた薄膜であり、フラーレン蒸着薄膜に比較して強度が格段に増加し、緻密にしてかつ柔軟性に富む。そして真空中でも大気中でもその電子物性がほとんど変化しないことから、その緻密な薄膜構造が酸素分子等による膜内部への拡散進入を効果的に抑制しているのだと考えられる。事実、このような方法で薄膜を構成するフラーレンの多量体が生成されることは、レーザアブレーション法による飛行時間型質量分析によって知ることができる。

【 0 0 3 7 】

プラズマ法の種類を問わず、フラーレン重合体膜の電子物性はその重合形態に大きく依存するものと思われる。実際にマイクロ波プラズマ法により得られたC₆₀の重合体膜の質量分析結果は、以前発明者らが報告したC₆₀のアルゴンプラズマ重合体薄膜のそれと、酷似している [Ata, M.; Takahashi, N.; Nojima, K. J. Phys. Chem. 1994, 98, 9960. Ata, M.; Kurihara, K.; Takahashi, J. Phys. Chem. B 1996, 101, 5. 参照] 。

【 0 0 3 8 】

フラーレン重合体の微細構造については、パルスレーザ励起の飛行時間型質量

分析 (TOF-MS) によって推定することができる。一般に高分子量のポリマーを非破壊的に測定する方法として、マトリックスアシスト法が知られている。しかし、フラーレン重合体を溶解する溶媒が存在しないことから、重合体の実際の分子量分布を直接評価することは困難である。LDITOF-MS (Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectroscopy) による質量評価も、適当な溶媒が無いことと、 C_{60} とマトリックス分子とが反応してしまうためマトリックスアシスト法が適用できない等の理由により、実際のフラーレン重合体の質量分布を正確に評価することは困難である。

【0039】

C_{60} 重合体の構造は、 C_{60} が重合を起さない程度のレーザーパワーのアブレーションで観測した LDITOF-MS の多量体のピーク位置や 2 量体のプロフィールから、推定することができる。たとえば 50 W のプラズマパワーで得られた C_{60} 重合膜の LDITOF-MS は、 C_{60} 分子間の重合が 4 個の炭素のロスを伴う過程が最も確率的に高いことを示している。即ち、2 量体の質量領域において C_{120} はマイナープロダクトであり、最も高い確率で生成するのは C_{116} である。

【0040】

また半経験的レベルの C_{60} の 2 量体の計算によると、この C_{116} は図 5 に示すような D_{2h} 対称 C_{116} であると考えられる。これは C_{58} の再結合によって得られるが、この C_{58} は C_{60} のイオン化状態を含む高い電子励起状態から C_2 が脱離して生成されることが報告されている [(a) Fieber-Erdmann, M. et al, Z. Phys. D1993, 26, 308. (b) Petrie, S. et al, Nature 1993, 356, 426. (c) Eckhoff, W. C.; Scuseria, G. E.; Chem. Phys. Lett. 1993, 216, 399.] 。

【0041】

この開殻 C_{58} 分子が 5 員環 2 個が隣接する構造へ転位する以前に 2 分子で結合すれば、図 5 に示される C_{116} が得られる。しかし本発明者は、 C_{60} のプラズマ重合の初期の過程ではあくまでも励起 3 重項メカニズムによる [2 + 2] 環状付加反応 (反応生成物は図 4 に示す) が生じると考えている。また、前記のように最も高い確率で C_{116} が生成するのは、 C_{60} の電子励起 3 重項状態から図 4 のように [2 + 2] 環状付加反応により生成した $(C_{60})_2$ のシクロブタンを形成す

る4個の SP^3 炭素の脱離と、2個の C_{58} 開殻分子の再結合とによるためと考えられる。

【0042】

例えば、TOF-MSのイオン化ターゲット上の C_{60} 微結晶に強いパルスレーザ光を照射すると、マイクロ波プラズマ重合法と同様にフラレン分子が電子励起状態を経て重合が起こるが、 C_{60} 光重合体のピークとともに C_{58} 、 C_{56} 等のイオンも観測される。

【0043】

しかし、 C_{58}^{2+} あるいは C_2^+ 等のフラグメントイオンは観測されないことから、前記Fieber-Erdmannらの文献に述べられているような C_{60}^{3+} から直接 C_{58}^{2+} と C_2^+ へフラグメンテーションすることは、この場合には考えられない。また、 C_2F_4 ガスプラズマ中で C_{60} を気化させて製膜した場合、そのLDITOF-MSには C_{60} のFあるいは C_2F_4 のフラグメントイオンの付加体のみが観測され、 C_{60} 重合体は観測されない。このように C_{60} 重合体の観測されないLDITOF-MSには、 C_{58} 、 C_{56} 等のイオンも観測されないという特徴がある。これらの観測結果もまた、 C_2 の損失が C_{60} 重合体を経てから起こることを支持している。

【0044】

では、その C_2 損失が、プラズマ重合において果して図4に示す[2+2]環状付加反応による1, 2-(C_{60})₂から直接起こるのかどうかということが、次に問題となる。それを、ムーリーや大澤らは1, 2-(C_{60})₂の構造緩和のプロセスを提唱して以下のように説明している[(a)Murry, R.L. et al, Nature 1993, 366, 665. (b)Strout, D.L. et al, Chem. Phys. Lett. 1993, 214, 576. Osawa, E. 私信]。

【0045】

両者とも図4に示す1, 2-(C_{60})₂の構造緩和の初期過程では、クロスリンク部位の最も歪みの大きい1, 2-C-C結合の開裂した図6の C_{120} (b)を経て、Stone-Wales 転位 (Stone, A.J.; Wales, D.J. Chem. Phys. Lett. 1986, 128, 501. (b) Satio, R. Chem. Phys. Lett. 1992, 195, 537.) によるはしご型のクロス

リンクを有する図7の C_{120} (c) から、図8の C_{120} (d) が生成されたとしている。図4の1, 2- $(C_{60})_2$ から図6の C_{120} (b) へ転位するとエネルギー的に不安定化するが、さらに図7の C_{120} (c) から図8の C_{120} (d) と転位するにつれて再度安定化する。

【0046】

このようにプラズマ誘起による C_{60} の重合において観測される nC_2 の損失が、その初期過程と考えられる図4の1, 2- $(C_{60})_2$ から直接起こるのか、あるいはこれがある程度構造緩和した後で起こるのか明確な知見は得られていないが、観測される C_{118} は図8の C_{120} (d) からの C_2 の脱離とダングリングの再結合によって図9の様な構造をとるものと考えられる。また、図9の C_{118} の梯子型クロスリンクの2個の炭素が脱離しダングリングが再結合することによって、図10に示すような C_{116} が得られる。2量体のTOF-MSに奇数個のクラスターがほとんど観測されないことや構造の安定さからすると、 C_2 の損失が1, 2- $(C_{60})_2$ から直接起こるよりも、図8の C_{120} (d) を経て起こると考えた方が、理にかなっているように思われる。

【0047】

また、大澤らは前記文献に C_{120} (a) から多段階のStone-Wales 転位による構造緩和を経て、 D_{5d} 対称 C_{120} 構造が得られることを記述している。この C_{120} の構造は C_{70} 分子のグラフアイト構造が C_{120} まで延びたもので、 C_{60} 重合体からナノチューブが得られることを示唆する点で興味深い。しかし、プラズマ照射による重合体の形成に際しては、 C_{60} 重合体のTOF-MSを見るかぎり、このような多段階の転位反応による構造緩和よりも C_2 の損失を伴う構造緩和の過程が優先すると考えられる。

【0048】

一般に π 軌道と σ 軌道が直交する平面共役化合物では $^1(\pi-\pi^*)-^3(\pi-\pi^*)$ 間のスピン遷移は禁制であり、振電相互作用により σ 軌道が混ざる場合に許容となる。 C_{60} の場合には π 共役系の非平面性により π 軌道と σ 軌道がミキシングすることから $^1(\pi-\pi^*)-^3(\pi-\pi^*)$ 間のスピン-軌道相互作用による項間交叉が可能となり、 C_{60} の高い光化学反応性がもたらされる。 C_{60} 分

子の切頭 20 面体という高い対称性は電子励起状態間や振動準位間の遷移に厳しい禁制則をもたらす反面、平面分子では禁制であるスピン多重度の異なる ($\pi - \pi^*$) 性の状態間の遷移を許容する点が、フラーレン、特に C_{60} の電子励起状態の挙動の特徴である。

【0049】

プラズマ重合法は C_{70} 分子の重合にも適用可能である。しかし、この C_{70} 分子間の重合となると、そのメカニズムを理解することは C_{60} の場合より容易でない。そこで、便宜上、図 11 に示すような C_{70} の炭素原子のナンバリングの助けを借りて、できるだけ分かり易く説明したい。

【0050】

C_{70} の 105 本の C-C 結合は、C (1) - C (2), C (2) - C (4), C (4) - C (5), C (5) - C (6), C (5) - C (10), C (9) - C (10), C (10) - C (11), C (11) - C (12) で代表される 8 種類の C-C 結合に分類され、このうち C (2) - C (4), C (5) - C (6) は C_{60} の C=C 結合と同程度の 2 重結合性である。この分子の C (9), C (10), C (11), C (14), C (15) を含む 6 員環の π 電子は非極在化し、5 員環を形成する C (9) - C (10) 結合が 2 重結合性を帯びると同時に、C (11) - C (12) 結合が単結合性となる。 C_{70} の重合を 2 重結合性の C (2) - C (4), C (5) - C (6), C (9) - C (10), C (10) - C (11) について考える。なお、C (11) - C (12) 結合はほぼ単結合であるが、2 つの 6 員環にわたる結合 (6,6-ring fusion) であるので、この結合の付加反応性についても吟味する。

【0051】

まず、 C_{70} の [2+2] 環状付加反応から考える。この 5 種類の C-C 結合の [2+2] 環状付加反応からは 25 種類の C_{70} の 2 量体得られるが、計算の便宜のために同じ C-C 結合間の 9 種の付加反応のみを考える。表 1 に MNDO/AM-1 および PM-3 レベルの 2 分子の C_{70} から C_{140} の生成過程の反応熱 ($\Delta H_f^0(r)$) を示す。

【 0 0 5 2 】

表 1

クラスター (参照図)	$\Delta H_f^0(r)$	$\Delta H_f^0(r)$	クロスリンク	結合長 (Å)
	(kcal/mol) AM-1	(kcal/mol) PM-3		
C ₁₄₀ (a)	-34.63	-38.01	C(2)-C(2'), C(4)-C(4')	1.544
(図 1 4)			C(2)-C(4) , C(2')-C(4')	1.607
C ₁₄₀ (b)	-34.33	-38.00	C(2)-C(4'), C(4)-C(2')	1.544
(図 1 5)			C(2)-C(4) , C(2')-C(4')	1.607
C ₁₄₀ (c)	-33.94	-38.12	C(5)-C(5'), C(6)-C(6')	1.550
(図 1 6)			C(5)-C(6) , C(5')-C(6')	1.613
C ₁₄₀ (d)	-33.92	-38.08	C(5)-C(6'), C(6)-C(5')	1.551
(図 1 7)			C(5)-C(6) , C(5')-C(6')	1.624
C ₁₄₀ (e)	-19.05	-20.28	C(9)-C(9'), C(10)-C(10')	1.553
(図 1 8)			C(9)-C(10), C(9')-C(10')	1.655
C ₁₄₀ (f)	-18.54	-19.72	C(9)-C(10') , C(10)-C(9')	1.555
(図 1 9)			C(9)-C(10), C(9')-C(10')	1.655
C ₁₄₀ (g)	+3.19	-3.72	C(10)-C(10') , C(11)-C(11')	1.559
(図 2 0)			C(10)-C(11) , C(10')-C(11')	1.613
C ₁₄₀ (h)	+3.27	-3.23	C(10)-C(11') , C(11)-C(10')	1.560
(図 2 1)			C(10)-C(11) , C(10')-C(11')	1.613
C ₁₄₀ (i)	+64.30	+56.38	C(11)-C(11') , C(12)-C(12')	1.560
(図 2 2)			C(11)-C(12) , C(11')-C(12')	1.683

表中、 $\Delta H_f^0(r)$ AM-1 及び $\Delta H_f^0(r)$ PM-3 とは、J. J. P. Stewart による半経験的分子起動法である MNDO 法のパラメタリゼーションを用いる場合の反応熱の計算値である。

【0053】

表中、 C_{140} (a) と (b), C_{140} (c) と (d), C_{140} (e) と (f) および C_{140} (g) と (h) はそれぞれ $C(2)-C(4)$, $C(5)-C(6)$, $C(9)-C(10)$ および $C(10)-C(11)$ 結合の *anti-syn* 異性体のペアである。 $C(11)-C(12)$ 結合間の付加反応では D_{2h} 対称の C_{140} (i) のみを得られる。これらの構造は図 14~22 に示す。なお、図 12 に最も安定な [2+2] 環状付加反応による C_{70} 重合体の初期構造を示す。このように [2+2] 環状付加構造が最も安定なことは、言い換えれば C_{70} 分子モデルの $C(2)-C(4)$ 結合が最も付加反応性に富むことを意味している。

【0054】

この表 1 から、*anti-syn* 異性体間のエネルギー差は認められない。 $C(2)-C(4)$ および $C(5)-C(6)$ 結合間の付加反応は C_{60} の付加反応と同程度に発熱的であり、逆に $C(11)-C(12)$ 結合間の付加反応は大きく吸熱的である。ところで、 $C(1)-C(2)$ 結合は明らかに単結合であるが、この結合間の環状付加反応の反応熱は AM-1 および PM-3 レベルでそれぞれ +0.19 および -1.88 kcal/mol となり、表 1 の C_{140} (g) と (h) の反応熱とほぼ等しい。このことは、 $C(10)-C(11)$ 結合間の付加反応も熱力学的に起こりえないことを示唆する。従って、 C_{70} 分子間の付加重合反応は $C(2)-C(4)$ および $C(5)-C(6)$ 結合で優先的に起こり、 $C(9)-C(10)$ 結合間の重合は起こったとしてもその確率は低いものと考えられる。なお、単結合性である $C(11)-C(12)$ 結合間の反応熱が $C(1)-C(2)$ 結合間の反応熱より大きく発熱的になるのは、 C_{140} (i) のシクロブタン構造、とりわけ $C(11)-C(12)$ 結合の歪みが極めて大きいことによると考えられる。なお、このような [2+2] 環状付加に際してのクロスリンク結合に隣接する sp^2 炭素の $2p^2$ ロープの重なるの効果を評価するために、 C_{70} の 2 量体、 $C_{70}-C_{60}$ 重合体および $C_{70}H_2$ の生成熱の比較を行った。詳細な数値データは割愛するが、この重なりによる効果は C_{140} (a) ~ (h) にわたってほぼ無視できると思われる。ただし、これはあくまでも MNDO 近似レベルの計算での話である。

【 0 0 5 5 】

C_{70} の重合膜のLDITOF-MSによる2量体付近の質量分布は、 C_{116} 、 C_{118} 等の2量体が主生成物である。次に、 C_{60} から D_{2h} -対称 C_{116} を得るプロセスと同様に、2量体 $(C_{70})_2$ のシクロブタンを形成する4個の炭素原子を脱離させ、残りの C_{68} の再結合による C_{136} の構造について考える。これらの構造を図23～31に示す。表2に C_{136} の生成熱(ΔH_f^0)の相対比較を示す。

【 0 0 5 6 】

表 2

クラスター (参照図)	$\Delta H_f^0(r)$ (kcal/mol)	$\Delta H_f^0(r)$ (kcal/mol)	クロスリンク	結合長 (Å)
	AM-1	PM-3		
$C_{136}(a)$ (図23)	-65.50	-61.60	C(1)-C(8'), C(3)-C(5') C(5)-C(3'), C(8)-C(1')	1.351 1.351
$C_{136}(b)$ (図24)	-64.44	-61.54	C(1)-C(3'), C(3)-C(1') C(5)-C(8'), C(8)-C(5')	1.351 1.351
$C_{136}(c)$ (図25)	0	0	C(4)-C(13'), C(7)-C(10') C(10)-C(7'), C(13)-C(4')	1.352 1.352
$C_{136}(d)$ (図26)	+0.09	+0.11	C(4)-C(7'), C(7)-C(4') C(10)-C(13'), C(13)-C(10')	1.351 1.354
$C_{136}(e)$ (図27)	+112.98	+102.89	C(5)-C(8'), C(8)-C(5') C(11)-C(14'), C(14)-C(11')	1.353 1.372
$C_{136}(f)$ (図28)	+69.47	+59.44	C(5)-C(14'), C(14)-C(5') C(11)-C(8'), C(8)-C(11')	1.358 1.352
$C_{136}(g)$ (図29)	-3.74	-9.20	C(5)-C(15'), C(15)-C(5') C(12)-C(9'), C(9)-C(12')	1.344 1.352
$C_{136}(h)$	+2.82	-5.30	C(5)-C(9'), C(9)-C(5')	1.372

(図30)			C(12)-C(15'), C(15)-C(12')	1.334
C ₁₃₆ (i)	+98.50	+84.36	C(13)-C(10'), C(15)-C(16')	1.376
(図31)			C(10)-C(13'), C(16)-C(15')	1.376

但し、表2中の ΔH_f^0 AM-1、 ΔH_f^0 PM-3、クロスリンク、結合長は、前記表1と同様である。

【0057】

C₁₃₆ (a) - (i) はそれぞれ C₁₄₀ (a) - (i) に対応しており、たとえば C₁₄₀ (a) でクロスリンクを形成していた C (2), C (4) は C₁₃₆ (a) では脱離している。また、C₁₃₆ (a) の4本のクロスリンクに参与する炭素は C (1), C (3), C (5) および C (8) であり、これらは SP² 炭素である。表1に示した2量体のうち PM-3 レベルで最も安定な構造と予測されたのは C₁₄₀ (c) であったことから、表2では C₁₄₀ (c) から得られる C₁₃₆ (c) の ΔH_f^0 を比較の基準とした。表2から C₁₃₆ (a) および (b) の構造が大きく安定化すること、また C₁₃₆ (e), (f) および (i) は不安定化することがわかる。また、全ての C₁₄₀ および C₁₃₆ 構造の単位炭素原子当たりの ΔH_f^0 の計算値を評価すると、C₁₄₀ から C₁₃₆ 構造への過程で構造緩和するのは C₁₄₀ (a) および (b) から C₁₃₆ (a) および (b) への過程のみである。従って、MNDO 近似レベルの計算から、C₇₀ のクロスリンクにおいては、初期過程の [2+2] 環状付加反応の部位が分子主軸が通る両端の5員環の付近に限定されるのみならず、C₁₃₆ のような π 共役系のクロスリンク構造も、C (2) - C (4) 結合間の環状付加反応による C₇₀ の2量体から得られる C₁₃₆ のみに限定されることが示唆される。なお、図12に示した構造の緩和過程で生成する、より安定な C₁₃₆ の分子構造を図13に示す。

【0058】

このようなプラズマ等の電磁波誘起の重合法で得られる C₆₀ の重合体膜の導電性は半導体的であり、暗電流の温度依存性から評価したバンドギャップは 1.5 ~ 2 eV 程度である。大気中の酸素拡散の影響が蒸着膜に比べて著しく少ないこともまた重合膜の特徴である。マイクロ波パワー 200 W で得られる C₆₀ 重合膜

の暗電流は $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ S/cm}$ 程度であるのに対し、同じマイクロ波パワーで得られる C_{70} 重合膜では 10^{-13} S/cm 以下とほぼ絶縁体である。このような重合膜の電気導性の違いはその重合膜の構造に起因すると考えられる。 C_{60} 重合膜の場合、図4の[2+2]環状付加反応による $1, 2-(\text{C}_{60})_2$ の2量体のクロスリンクは、2分子の C_{60} が開殻ピラジカル状態となる1本のクロスリンクボンド同様に、導電性の向上には寄与しないと考えられる。これに対し、 C_{116} の様な分子間クロスリンクは π 共役系を形成することから、導電性の向上に寄与すると考えられる。 C_{118} 、 C_{114} 、 C_{112} 等のクロスリンク構造についても現在検討中であるが、 $1, 2-(\text{C}_{60})_2$ のクロスリンク部位の炭素の脱離と再結合からなる、導電性に寄与する π 共役したクロスリンクであると考えられる。

【0059】

通常、導電性はフラーレン分子間の導電性のクロスリンクの数に対してリニアに増加するのではなく、ある一定の数で浸透限界を超えて大きく変化するはずである。前述したように、 C_{70} の場合には C_{60} に比べ[2+2]環状付加反応の確率が低いのみならず、 C_{140} から C_{136} の様な導電性のクロスリンク構造への構造緩和も特定の部位のみでしか起こりえないと考えられる。従って C_{60} の重合体膜には導電性に寄与するクロスリンクの数が多く浸透限界を越えているが、 C_{70} の場合には低い重合の確率と導電性のクロスリンクの形成の制限から浸透限界を越えていないことが、両者の大きな導電性の違いの原因と考えられる。

【0060】

以上、フラーレン分子の発見からその蒸着膜及び重合体膜、さらには重合のメカニズムについて縷々説明してきた。さて、ここから、フラーレン分子の製造方法、その蒸着膜及び重合膜の製膜法（重合法）について、適宜、図面を参照しながら具体的な説明に入る。

【0061】

まず、原料としてのフラーレン分子は、 C_{60} 、 C_{70} 、高次フラーレンが使用でき、これらはそれぞれ単独に、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。特に好ましいのは前述した C_{60} フラーレンか、 C_{70} フラーレンか、又はこ

これらの混合物であり、これらにはさらに C_{70} 、 C_{78} 、 C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84} ・・・などの高次フラレンが含まれていてもよい。

【0062】

これらのフラレン分子は、たとえば図35に示すような装置を用いて炭素電極のアーカ放電法により製造することができる。

【0063】

この装置の反応容器8内には、交流又は直流電源9に接続された一对の炭素電極、たとえばグラファイト製対向電極10a、10bが取り付けられている。まず、反応容器8内を真空ポンプで排気口11bから脱気したのち、低圧の不活性ガス（ヘリウム、アルゴン等）を導入口11aから導いて、反応容器8内に満たす。

【0064】

そして、対向電極10a、10bの端部を、間隙を介して対向させ、直流電源9から所定の電流、電圧を印加し、対向電極10a、10bの端部を所定の時間だけアーカ放電の状態に維持する。

【0065】

このアーカ放電により対向電極10a、10bは気化し、反応容器8の内壁面に取付けられた基板12上に煤（スス）が次第に付着するようになる。この付着量が増えてきたら、反応容器8を冷却し、基板12を外に出すか、あるいは掃除機などを用いて、煤を回収する。

【0066】

この煤は C_{60} や C_{70} を始め種々のフラレン分子を含有しており、条件次第では約10%以上ものフラレン分子を含むことがある。

【0067】

C_{60} や C_{70} などのフラレンは、この煤からトルエンやベンゼン、二硫化炭素などの π 電子系の溶媒を用いて抽出できる。この段階を経て得られるフラレンは粗製フラレンと呼ばれ、さらにそれを例えばカラムクロマトグラフィーにかけると、 C_{60} 及び C_{70} をそれぞれ単体として分離精製することができる。

【0068】

このようにして得られたフラーレン分子は、フラーレン蒸着膜及びフラーレン重合体の製膜に際し、原料となるものである。その製膜法としては下記の蒸着法、光重合法、電子線重合法、X線重合法、プラズマ重合法、マイクロ波重合法及び電解重合法、などが挙げられる。

【0069】

フラーレン蒸着法：

この蒸着法は、装置として真空もしくは低圧に維持できる反応室と、この反応室内に、フラーレン分子を気化させる抵抗加熱等の加熱手段とを備えたものを使用する。フラーレン分子は加熱によって気化し、基板（すなわち前記炭素系薄膜を形成した基板、以下同様）上に蒸着膜を形成する。

【0070】

光重合法：

この重合法は、装置として反応室と、フラーレン分子を気化させる抵抗加熱等の加熱手段と、反応室の窓を通して紫外線等の光を照射する照射手段とを備えたものを使用し、フラーレンを蒸着しつつ紫外光の照射を一定時間続けることによって、基板上にフラーレン重合体膜を形成するものである。この際、フラーレン分子は光によって励起され、この励起状態を経て重合する。

【0071】

なお、上記のように蒸着の過程ではなく、いったん蒸着膜を形成したのちこれに紫外線等を照射しても重合が起るが、この場合は膜の表層のみが重合体化し、膜内部は重合しないことがあるから、注意すべきである（本発明者による実験でも、紫外線の照射でフラーレン蒸着膜の表面にヒビ割れ模様の生じ得ることが、顕微鏡で観察されている）。

【0072】

電子線重合法：

これは前記紫外線等の光に替えて電子銃から発射される電子線を使用するものである。重合の原理は前記光重合法と同様で、フラーレン分子は電子線により励起されて、この励起状態を経て重合する。

【0073】

X線重合法：

これは前記電子線に替えてX線管より発射されるX線を使用するもので、重合の原理は前記電子線と同様である。フラーレン分子はX線により励起されて、この励起状態を経て重合する。

【0074】

プラズマ重合法：

高周波プラズマ法、直流プラズマ法、ECRプラズマ法等があるが、ここでは図面を参照して、普及度の高い高周波プラズマ法について説明する。

【0075】

図36は高周波プラズマ重合装置を示すもので、真空容器13内に1対の電極14a、14bが対向配置され、これらは外部の高周波電源15に接続されており、一方の電極14b上にはフラーレン重合体膜を付着させるための基板16が、セットされている。

【0076】

また、この真空容器13内には、原料のフラーレン分子を収納するモリブデンボート等の容器17が配設され、これは外部の抵抗加熱用電源18に接続されている。

【0077】

このような構造の重合装置において、まず排気口20より脱気した真空容器13内にたとえば低圧の不活性ガス（アルゴンその他）を導入口19から供給し、器内を同ガスで満たしてから容器17に通電してこれを加熱し、中のフラーレン分子を気化させる。そして、高周波電源15から高周波電圧を印加して電極間に高周波プラズマを発生させるとともに前記フラーレンの気体中に照射すると、フラーレン分子は励起されて基板16上に π 電子骨格を保持したフラーレン重合体の膜を形成することができる。

【0078】

なお、高周波電源15は直流電源に替えてもよいし（直流プラズマ法）、またこれらの電源を駆動せずに（従ってプラズマは発生しない）容器17を加熱した

場合は、フラーレンは重合しない代わりにその蒸着膜が基板 1 6 上に形成される。

【0 0 7 9】

基板 1 6 の温度は、余り高くするとフラーレン重合体膜の付着量が低下するので、通常は 3 0 0 ℃以下に保たれ、1 0 0 W 程度のプラズマパワーなら、7 0 ℃を越えることは殆どない。

【0 0 8 0】

マイクロ波重合法：

図 3 7 にマイクロ波重合装置を示す。これは原料供給源としてフラーレン分子を収納するモリブデンボート等の容器 2 1 と、この容器 2 1 から気化、飛翔するフラーレン分子にマイクロ波 2 2 を作用させるマイクロ波作用部 2 3 と、このマイクロ波 2 2 による誘起（励起、非平衡プラズマ化）によってフラーレン重合体を生成させ、それを気体 2 4 上に製膜する反応室 2 5 と、前記マイクロ波 2 2 を発生させるマイクロ波発生装置とからなる。

【0 0 8 1】

容器 2 1 近傍の重合装置の内壁には、アルゴンガス等のキャリアガスを装置内に導入するためのガス導入管 2 6 が開口している。このキャリアガス 2 7 は、フラーレン分子 2 8 を随伴しこれを反応室 2 5 内の基体 2 4 上に導くキャリア能を有するだけでなく、次のようにして基板 2 4 の表面を改質する能力をも備えている。

【0 0 8 2】

すなわち、フラーレン分子 2 8 を装置内へ供給する前に先ずキャリアガス 2 7 を導入し、それをマイクロ波作用部 2 3 にて励起させ、反応室 2 5 内の基体 2 4 の表面にボンバードさせると、励起されたキャリアガス 2 7 により基体 2 4 の表面がエッチングされて、その上に付着するフラーレン重合体膜との接着性もしくは密着性が、向上するのである。

【0 0 8 3】

前記マイクロ波発生装置（マイクロ波ユニット）は、マイクロ波発振源 2 9 と、アイソレータ 3 0 と、パワーメータ 3 1 と、スリースタブチューナー 3 2 と、

反射キャビティ 34 とを、導波管 35 によって接続した構造を有する。これらの構成部のうち、マイクロ波発振源 29 はマグネトロン等の発振源からなり、アイソレータ 30 はマイクロ波の整流能を有し、パワーメータ 31 はマイクロ波のパワーの検出能を有し、スリースタブチューナー 32 はマイクロ波の発振数を調節しその整合能を有する装置、そして反射キャビティ 34 は、マイクロ波を反射するとともに波長を整合することによって、マイクロ波作用部 23 でのマイクロ波を定常波にするための装置である。

【0084】

反応室 25 としてはキャリアガス 27 とフラーレン分子 28 の流路である共振管 36 より大径に構成することができ、共振管 36 のマイクロ波作用部 23 で効率よく且つ高密度に誘起されたフラーレン分子を、支持体（図示せず）に設けられたシリコンなどの基板 24 上に導き、そこにフラーレン重合体膜を均一に製膜させることができる。なお、反応室 25 には真空排気系 37 が設けられていて、反応室 25 内を所定の圧力に保持できるようになっている。

【0085】

基板 24 を取付ける前記支持体は導電性でも絶縁性であってもよく、また加熱手段（通電手段など）を備えていてもよい。

【0086】

このようなマイクロ波重合装置を使用するときは、まず反応室 25 の内部をたとえばアルゴンガスで 0.05～1 Torr 程度に保持し、容器 21 を加熱手段により加熱して中のフラーレン分子を気化させる。そして、これにマイクロ波作用部 23 にてたとえば 13、56 MHz 程度の高周波プラズマを照射する。このようにすると、フラーレン分子は励起されて、基体 24 上にフラーレン重合体膜が形成される。

【0087】

基体 24 の温度は通常、300℃以下でよい。300℃を超えると、フラーレン重合体膜の付着量が低下することがある（なお、バイアスをかけると、フラーレン重合体膜が付着し易くなる）。製膜時の基体 24 の温度を上記通常範囲に維持するのに、特別な制御は必要としない。たとえば、マイクロ波のパワーが 10

0 W程度であれば、100℃を超えることは殆どない。ただし、基体24をマイクロ波作用部23に置くようなことをすると、1000℃付近まで昇温することがある。

【0088】

電解重合法：

図38は電解重合装置の一例を示しており、電解セル38には、ポテンシャルスタット41に接続された陽極としての電極39と陰極としての電極40とが設けられるほか、同じくポテンシオスタット41に参照電極42が接続されていて、電極39と40との間に所定の電気ポテンシャルが印加されるようになっている。

【0089】

また、電解セル38には、非水溶媒43から酸素ガス等を除去するために、不活性ガス44を導入するガス導入管45が設けられている。さらに、電解セル38の下部には、同セル内の攪拌子（図示せず）を動かすための、マグネツクスターラー46が取付けてある。このマグネツクスターラー46には、電解中の温度を制御するため、ヒータ（図示せず）が取付けられている。

【0090】

このような構造を有する電解重合装置を稼働するには、電解セル38内に、原料となるフラーレン分子と、電解を促進させるための支持電解質と、非水溶媒43とを仕込み、ポテンシオスタット41を動作させて、電極39、40間に所定の電気エネルギーを作用させる。すると、フラーレン分子の多くはアニオンラジカルとなり、フラーレン重合体が負電極40上に薄膜及び／又は沈澱物として形成される。なお、沈澱物として得られた球状フラーレン重合体は、濾過や乾燥等の手段により容易に回収することが可能であり、回収後はそれを固めたり、あるいは樹脂に練り込んだりして、薄膜に形成することができる。

【0091】

なお、電極39及び40としては、金属電極が望ましいが、他の導電性材料で形成されていてもよく、また、ガラスやシリコン等の基板上に金属などの導電性材料を蒸着したものをを用いてもよい。参照電極42の材料についても、支持電解

質にも依存するが、特定の金属に限定する必要はない。

【0092】

不活性ガス 44 による非水溶媒 43 中の酸素等の除去は、通常、ヘリウムガスのバブリングによって行うことができるが、ヘリウムガスの代わりに他の不活性ガス、たとえば窒素やアルゴンなどを用いてもよい。なお、酸素等の除去を徹底させるには、念のため電解前に予め脱水剤で非水溶媒（後述の第 1 溶媒と第 2 溶媒とからなる）を脱水処理しておき、さらに真空脱気を行ってそれぞれの溶媒をアンプルに保存し、真空ラインを通じて電解セル 38 中に導入するようにするとよい。

【0093】

いずれにせよ、非水溶媒 43 から酸素等を除去するのは、酸素等がフラーレン重合体膜中に取込まれるのを防ぎ、常磁性中心の発現を抑制し、以って、フラーレン重合体膜の安定性を向上させるために他ならない。

【0094】

前記支持電解質としては、例えば、テトラブチルアンモニウムパークロライド、リチウムテトラフルオロボラート (LiBF_4)、リチウムヘキサフルオロホスフェート (LiPF_6)、過酸化ナトリウム (NaClO_4)、 LiCF_3SO_3 、リチウムヘキサフルオロアーセナイト (LiAsF_6) などを使用することができるが、これらの支持電解質を使用した場合、得られる球状炭素重合体は電解質溶液中で沈殿することが多い。

【0095】

これに対して、例えば、過塩素酸リチウム (LiClO_4) 又は tert-ブチルアンモニウムパークロレート塩を用いると、電解重合反応の際の温度にもよるが、電極上に薄膜として球状炭素重合体を得ることができる。

【0096】

また、前記支持電解質の選択の如何によっては、電極上に形成されるフラーレン重合体膜の物性に多少の影響が及ぶことがある。一般に、非水溶媒中にアンモニウム塩のような大きな正イオンがカウンターイオンとして存在する場合は、電極上に比較的力学的強度のむろいフラーレン重合体膜が付着する傾向があり、そ

れに対してリチウムイオンがカウンターイオンとして存在する場合は、力学的強度の大きな、鏡面を呈するフラーレン重合体膜が得られる。

【0097】

また、本発明では、前記非水溶媒として、フラーレン分子を溶解する第1溶媒と、前記支持電解質を溶解する第2溶媒との混合溶媒を使用することが望ましい。その混合割合は、第1溶媒：第2溶媒＝1：10～10：1（容量比）が望ましい。

【0098】

第1溶媒としては、 π 電子系を有する極性の低い溶媒（低極性溶媒）を使用することが好ましく、例えば、二硫化炭素（ CS_2 ）、トルエン、ベンゼン及びオルトジクロルベンゼンからなる群より選ばれた少なくとも1種の溶媒等が挙げられる。

【0099】

また、第2溶媒としては、極性が高く、誘電率の大きい溶媒を使用することが好ましく、例えば、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド及びジメチルアセトアミドからなる群より選ばれた少なくとも1種の有機溶媒が挙げられる。なかでも、アセトニトリルが特に好ましい。

【0100】

一般に、フラーレン分子は、二硫化炭素を始めとする低極性溶媒にしか溶解せず、 n -ヘキサン等の脂肪族系溶媒に対する溶解度さえ極めて低い。当然、極性溶媒には溶解せず、このことがフラーレン分子の電解重合を行う際の最大の問題点である。

【0101】

なぜなら、通常、電解重合で用いられる支持電解質は、水などの極性溶媒にしか溶解しないからである。

【0102】

フラーレン分子の電解重合を行うには、フラーレン分子と支持電解質の両者を同時に溶解できる溶媒を選択する必要があるが、この条件を満たす溶媒は、単体では存在しない。少なくとも、上記溶解性能をそれぞれ備えた個々の溶媒からな

る、混合溶媒が必要である。

【0103】

しかし、かかる混合溶媒でありさえすればどんなものでもよいかと言うと、必ずしもそうとは限らない。単に、このような混合溶媒を用いただけでは、フラーレン分子及び支持電解質のいずれか一方、あるいは両者の溶解度が十分でないことが多いのである。

【0104】

たとえば、一般に水を始めとする水系溶媒は塩である支持電解質の良好な溶媒として知られているが、フラーレン分子を溶解できる低極性溶媒とは十分溶解しないので、両者からなる混合溶媒は、好ましいとは言えない。

【0105】

本発明者の研究によれば、本発明に用いる好ましい混合溶媒としては、第1溶媒と第2溶媒とからなり、このうち第1溶媒としては低極性溶媒を用い、第2溶媒としては極性が高く、かつ誘電率の大きな有機溶媒を用いることが望ましい。

【0106】

この第2溶媒の具体例については前記のとおりであるが、中でも最も適切なのはアセトニトリルである。このアセトニトリルは、電解セル中で支持電解質の存在下に有機物のラジカルを調製する際に、よく用いられる溶媒である。

【0107】

しかし、本発明では第2溶媒としてこのアセトニトリルに特に限定する必要はなく、前記したようにジメチルホルムアミドやその他の溶媒も、本発明の目的達成に好ましいのである。

【0108】

電解重合時のポテンシャルのかけ方は、電流一定モード、電圧一定モードのいずれかを選ぶことができる。前者の場合は、電極上に高抵抗のフラーレン重合体膜が形成されると、電流値が低下し電圧が高くなる傾向となる。このような状況になると、フラーレンのポリアニオンの状況が異なるために、一定の反応を維持することが困難となる。したがって、通常は、電流値の低下こそ否めないものの、電圧一定のモードで電解重合を行うことが好ましい。

【0109】

単にポテンシャル一定の条件で電解重合を行う場合、電源としては図示したポテンシオスタットに限定する必要はなく、市販の乾電池と可変抵抗とを組み合わせた簡単なDC電源でも十分である。

【0110】

本発明者は図38のような装置を使用して種々の支持電解質の存在下にフラーレンの重合を行った。その分析によると、フラーレン分子は溶解すると、アニオンラジカル（電氣的に負）となる。これが電氣的に中性のフラーレン分子と反応するか、あるいはアニオンラジカル同士が反応するために、電極上にフラーレン重合体膜が形成される。この重合の過程では極めて微妙な温度制御、電解ポテンシャルの制御が要求される。既述した特定の混合溶媒を用いれば、フラーレン分子の溶解及び電荷の付与はそう難しくはないが、重合が電極表面ではなく、混合溶媒中で生じた場合は、フラーレン重合体は溶解度の低さから沈澱してくる。この沈澱物が多量であると、電極表面へは効率よく付着せず、薄膜化の効率は低くなる。一般に、反応を加速するための加熱を行わず、リチウムを支持電解質の正イオンとして反応させた場合に、強固で光沢のあるフラーレン重合体膜が得られる。

【0111】

上述したフラーレンの電解重合法は、もともと、 C_{60} フラーレンの[2+2]シクロ付加結合のみからなるフラーレン重合体膜を得ることを目的に、本発明者が開発した技術であり、このような重合体は他のプラズマ重合法などの気相反応からは得られないものである。ここで、前記のような電解重合反応が熱力学的に可能かどうか、反経験的レベルの分子軌道計算に基づく考察を行った。カウンターイオンをリチウムとすると、リチウムの原子パラメータが設定されているMNDO近似の計算結果は、 C_{60} 、 $C_{60}-Li$ 、 $C_{120}-Li$ 、 $C_{120}-L2$ に対して以下のような生成熱の値を予測した。

C_{60}	: 869.4181 kcal/mol
$C_{60}-Li$: 763.001 kcal/mol
$C_{120}-Li$: 1525.716 kcal/mol

$C_{120} - Li_2$: 1479.057 kcal/mol

ここで C_{120} は図4に示したような環状付加した C_{60} の2量体であり、リチウムイオンはクロスリンク構造のフラーレン2分子に挟まれたような形で存在する構造が最も安定な構造である。また上記化合物中リチウムを含む系の計算はすべて非制限ハートリーフォック法により行った。この計算結果から以下の様な結論が導かれる。

(1) C_{60} はリチウムが配位することにより大きく安定化する。これは C_{60} の最低空軌道が自由電子に比べ著しく低い位置に存在することによる。

(2) $C_{60} + C_{60} - Li = C_{120} - Li$ の反応熱は -106.703 kcal/mol と予測され、大きく安定化する。

(3) $2 C_{60} - Li = C_{120} - Li_2$ の反応熱は -46.945 kcal/mol と予測され、同じく発熱反応である。これらの計算結果はあくまでも真空中での始状態と終状態とのエネルギー差であり、反応のポテンシャル障壁を求めるものではない。しかしながら反応に際して立体障害等のエントロピーの寄与が少ない場合には系の自由エネルギーとよい相関性を持つことから、上記反応は容易に起こることがこの計算結果からも支持される。

【0112】

以上、各種重合法により得られたフラーレン重合体膜の表面は、フラーレンの分子構造が部分的に残存するため、多数の2重結合性の結合が存在する。そのため、様々な方法で表面修飾（表面処理）することが可能である。

【0113】

たとえば、アセチレン、メタン、エタン、プロパン、ブタン、トルエン、ベンゼン、アセトン、アセトニトリル、エタノール、メタノールなどの炭化水素のガスや、酸素、水素、塩素、フッ素などのガスの雰囲気の下で、フラーレン重合体膜をマイクロ波誘起、直流プラズマ、交流プラズマなどの手法を用いて表面修飾することができるし、あるいは又、溶液中で金属錯体や有機ラジカルを利用してフラーレン重合体膜を表面修飾することができる。

【0114】

このような表面修飾は、目的や用途に応じて、フラーレン重合体膜を改質した

り、あるいはそれに特異性を付与するのに有効である。

【0 1 1 5】

ところで、フラーレン重合体膜、とくにマイクロ波重合法で得られるフラーレン重合体膜には、ダングリングスピンの問題がある。たとえば、 C_{60} 及び／又は C_{70} を原料とし、パワーを100Wから数百Wとし、常温でマイクロ波重合を実施すると、およそ 10^{18} spins/g程度のダングリングスピンを含むフラーレン重合体膜が得られる。

【0 1 1 6】

このダングリングスピンは、フラーレン重合体膜の導電性やバンド構造、あるいは物性の経時的安定性に大きな影響を及ぼす。

【0 1 1 7】

このダングリングスピンが形成されるのは、理想的なクロスリンク構造が形成されなかったためと考えられるが、その含有量は、フラーレン重合体膜を付着させるための基板の温度を調節したり、製膜後に水素プラズマ等の雰囲気さらすことによって、ある程度減少させることが可能である。その減少の過程は、電子スピン共鳴法による吸収強度の違いから確認することができる。

【0 1 1 8】

以上の方法により、本発明で基本となる基体-炭素系薄膜-フラーレン系薄膜積層体が製作できるが、本発明では目的や用途に応じて、この積層体に更なる工夫を施すことができる。たとえば、特に太陽電池の用途向けには、上記フラーレン系薄膜上に光透過性電極を形成するとよいし、また特にセンサーの用途には、上記炭素系薄膜上に櫛形電極を形成するとよい。

【0 1 1 9】

次に、本発明を実施の形態の例に基づいてさらに具体的に説明する。ただし、本発明は以下の例に限定されるものではない。

【0 1 2 0】

例 1

炭素系薄膜を形成するため、図39に示すような製膜装置を組立てた。この製膜装置は、簡易型の有機溶剤ガスバブラ50と、これにキャリアガスを供給する

ガスボンベ 51 と、有機溶剤ガスを熱分解する簡易型の電気炉 52 とから構成され、ガスボンベ 51 と有機溶剤ガスバブラ 50 との間の流路、及びガスボンベ 51 と電気炉 52 との間の流路には、流量調節用のニードルバルブ 53 が取付けられてある。

【0121】

電気炉 52 は炉心の直径が 30 mm で、電熱器 52 a の中に石英管 52 b が挿入され、この石英管 52 b の内部には、外部の電熱器温度コントローラ 52 c と接続する熱電対 52 d と、この直上に位置する石英（ガラス製）基板 52 e とがセットされ、石英基板 50 e の製膜温度が正確にモニターできるようにしてある。なお、石英基板 50 e の温度制御には、PID 制御のリレー回路を連動させるようにした。このように構成された製膜装置は、1℃以内の温度誤差内で炭素系薄膜の製膜が可能である。

【0122】

まず、電気炉 52 の温度を 800℃に設定し、石英基板 52 e を石英管 52 b に挿入したのち、この石英管 52 b 内にガスボンベ 51 からアルゴンガスを導入して、同管内をアルゴンガスで満たした。このアルゴンガスの純度は 99.999% である。

【0123】

石英管 52 b 内部が完全にアルゴンガスの雰囲気となり、温度が 800℃となった時点で、有機溶剤ガスバブラー 50 を通して、石英管 52 b 内部に向かってトルエンガスの流入を開始した。なお、有機溶剤ガスバブラー 50 に導入するアルゴンガスの流速は、50 ml / 分に保った。

【0124】

トルエンのバブリングを 30 分行ってから、再度アルゴンガスだけを石英管 52 b 内へ流入させ、電気炉 52 を徐冷し、4 時間後にほぼ室温に冷却されたことを確認したのち、石英基板 52 e を石英管 52 b から取り出した。この石英基板 52 e の表面には鏡面を呈する炭素薄膜が形成されていた。

【0125】

例 2

例 1 と同様の製膜を、今度はシリコン基板に対して行った。この際、2 枚のシリコン基板を作製し、一方は研磨加工済み、もう一方は未研磨の基板とした。電気炉を冷却したのち、2 枚のシリコン基板を取り出したところ、研磨加工したシリコン基板には、シリコンと同様の鏡面を呈する炭素薄膜が形成され、色もシリコン基板と酷似していたのに対し、未研磨のシリコン基板の方は、表面に黒色の炭素薄膜が形成され、この薄膜は極めてもろいものであった。

【0126】

以上で、炭素薄膜の密着性又は製膜性というものが、基板表面のラフネスに大きく依存していることが明らかである。

【0127】

次に例 1 および 2 で製膜した炭素系薄膜（例 2 は研磨した基板上の炭素薄膜）の硬度を測定した。その結果、例 1 も例 2 も基板上の炭素薄膜はいずれもビッカース硬度が 520～540 で、シリコン結晶ほどではないものの、著しく強固な炭素薄膜であることが、確認できた。

【0128】

例 3

例 2 で研磨済みシリコン基板上に形成した炭素薄膜の構造を明らかにするために Laser-Desorption-Ionization Time-of-Flight 法による質量分析を行った。測定には Thermoquest Vision 2000 TOF-MS モニターを用いた。アブレーションに用いたレーザは窒素レーザである。測定に先立ち、シリコン基板を 5 mm 角に切断し、TOF-MS モニターのターゲット上に設置した。測定は炭素薄膜表面を直接パルスレーザ照射により励起し、脱離、イオン化を行うもので、観測は正イオンとした。図 4 1、図 4 2 及び図 4 3 はそれぞれレーザ強度を強くした場合のスペクトルである。ただし、図 4 2 におけるレーザパワーは炭素の電子価状態を変えるほど強いものではない。

【0129】

図 4 2 から明らかなように炭素数 20 程度までのクラスターは炭素 1 個分の差の連続ピークとして観測され、主として sp^3 の原子価状態にある成分に帰属される。図 4 3 でも炭素数 30 程度までのクラスターは主として sp^3 の原子価状

態にある成分に帰属される。一方さらにレーザーパワーを上昇させた場合に、炭素数 50 から 150 程度までの C 2 の差を持つ連続ピークが観測される。これは一般に s p 2 のグラファイト構造を有する炭素に特有のピークである。これらのことから、この炭素薄膜はランダムな s p 3 炭素の中に極めて小さなグラファイトの構造を有していることがわかる。

【0130】

例 4

例 3 で得られた知見をさらに確認することを目的として炭素薄膜の X 線回折を測定した。なお X 線、及び後述するラマン測定に際しては、再度同じプロセスでより厚い炭素薄膜を製膜した。R I G A K U RAD III を使い、線源は Cu-K α である。図 4 4 に得られた回折を示す。同図の上の回折パターンは石英ガラス表面に形成された炭素薄膜のもので、単一のブロードな回折線がえられ、グラファイトの (002) 回折線に帰属される。ガラスは通常この角度付近にブロードな吸収線を示すので、同じ測定をシリコン基板上に製膜した炭素薄膜についても行った。その結果は図 4 4 の下に示すように、ほぼ上と同様なパターンが得られた。このことから、得られた炭素薄膜は極めて微小なグラファイト構造を含有することが明らかとなった。

【0131】

また、同じ炭素薄膜の構造をさらに明らかにするため、ラマン測定を行った。その結果を図 4 5 に示す。明らかに 1350 cm⁻¹ 付近の Disorder バンドと 1600 cm⁻¹ 付近のグラファイトバンドが観測され、アモルファスカーボンの特徴がよく反映されたスペクトルである。

【0132】

例 5

これまで述べてきたように本発明で基本となる炭素薄膜は、基板の表面のラフネスに大きく依存して形成される。そこで、平滑表面に形成される炭素薄膜そのものの表面の平滑性をチェックするために、A F M 測定を行った。Nanoscope II I を使い、タッピングモードの測定を行った。

【0133】

図46にタッピングモードAFMのイメージを示す。図47には図46のイメージの表面の粗さを示すイメージを示す。このイメージから、基板表面の粗さは最大でも1nm程度であり、極めて平滑であることがわかる。

【0134】

例6

また、炭素薄膜の電子的な特性を明らかにすることを目的として光電子放出スペクトルの測定を行い、価電子帯エッジレベルの評価を行った。図48に得られたスペクトルを示す。この測定から炭素薄膜のエッジレベルは、真空準位下4.6eVにあることが明らかとなった。もしこの薄膜がグラファイトのような金属的な導電性を有するならば、この値はフェルミレベルとなる。

【0135】

例7

この炭素薄膜が金属的導電性を有するのかあるいは半導体的なのかを明らかにするために、液体窒素温度から常温までの温度領域で導電性の測定を行った。結果を図49に示す。この図から、炭素薄膜の導電性の温度依存性が極めて小さい特徴を有することが明らかとなった。また低温に比較して高温領域では僅かに導電性の向上が見られることから、金属的ではないことが示された。さらに縦軸に示した導電性から明らかなように、この炭素薄膜は高い導電性を有する。

【0136】

例8

さらに石英基板上に製膜した炭素薄膜の吸収係数と導電性の関係を図50に示す。吸収スペクトルの測定はオプティカルバンドギャップの端まで正確に行うことは出来なかったが、縦軸を吸収係数の平方値とフォトンエネルギーが直線になることは、スキンドープ吸収の特徴をよく表すものである。

【0137】

例9

次に、石英基板上に白金電極をスパッタにより形成し2複合基板を得、さらにその上に例1と同様にして炭素薄膜を製膜した。この炭素薄膜を形成した複合基

板を図36に示すようなプラズマチャンバーに設置し、モリブデンボートに充填した C_{60} を抵抗加熱により気化させながら、フラーレン重合体膜の形成を行った。この重合体膜の厚みは1000オングストロームである。図5.1に最表面の C_{60} プラズマ重合体膜のタッピングモードAFM像を示す。この C_{60} 重合体膜の表面の粗さはほぼ2nm以内であった。

【0138】

例10

例9と同様にして複合基板上に炭素薄膜を製膜した。次に、この炭素薄膜上に下記のようにして電解重合によりフラーレン重合体膜を製膜した。

【0139】

まず、予備テストとして図38に示すような電解重合装置において、電極として白金電極をセットし、支持電解質に $LiClO_4$ を、また溶媒にトルエン：アセトニトリル比1：4の混合溶媒を用い、この溶媒中にフラーレン分子(C_{60})を溶解させた。

【0140】

この溶液を用いて還元ポテンシャルを測定したところ、レドックスポテンシャルカーブを得、第1イオン化及び第2イオン化等のポテンシャルを決定することができた。続いて、第1イオン化ポテンシャルで低圧モードで電解を行った結果、白金電極上にフラーレン重合体膜を得ることができた。

【0141】

このフラーレン重合体膜につき、FTIR（フーリエ変換赤外スペクトル）及び核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、このフラーレン重合体膜には C_{60} 分子が本来の構造で存在しないことが分かった。

【0142】

次に、前記炭素薄膜を有する複合基板を前記電解重合装置の電解セル中に電極代わりに設置し、溶媒としてトルエン：アセトニトリル比1：1の混合溶媒を用い、この混合溶媒に少量の C_{60} 分子を溶解して、電解重合を行った。その結果、複合基板の炭素薄膜上に薄茶色をしたフラーレン重合体膜が製膜された。このフラーレン重合体膜は柔らかいので、AFMの測定は困難であった。

【0143】

例 1 1

例 1 と同様の手順で炭素薄膜付き複合（白金スパッタ）基板を製作した。この複合基板を蒸着材に設置し、 10^{-8} Torr の圧力で C_{60} 分子の蒸着を行った。炭素薄膜上に形成されたフラーレン蒸着膜のラフネスを調べたところ、図 5 1 に示したプラズマ C_{60} 重合体膜と酷似していた。

【0144】

例 1 2

石英基板上に金電極をスパッタにより形成し、この石英基板上に例 9、10 及び 11 と同様にしてそれぞれ C_{60} プラズマ重合体膜、 C_{60} 電解重合体膜及び C_{60} 蒸着膜を製膜し、これらの薄膜の光電放出スペクトルを観測した。

【0145】

その結果を図 5 2 に示す。この図から分るように、これらのフラーレン系薄膜の価電子帯エッジレベルはそれぞれ、5.57、5.68 及び 6.25 eV と評価できた。また、これらの薄膜の光学的バンドギャップはそれぞれ 1.5、1.4、及び 1.6 eV 程度であることから、例 9、10 及び 11 で製作した炭素接合は、価電子帯の表面レベルで最低 1 eV 程度の差異を有することが分かった。

【0146】

例 1 3

石英基板上に金電極をスパッタにより形成し、例 1 と同様にして、さらにその上に炭素薄膜を製膜した。この炭素薄膜のフェルミレベルを接触電位法で測定した結果、4.6 eV と評価された。

【0147】

この測定結果は、図 4 8 に示した光電放出法による価電子帯エッジレベルと、ほぼ一致している。この炭素薄膜は、導電性の評価からバンドそのものはきわめて小さいと考えられるが、明らかに P-タイプの半導体の特徴が観測される。

【0148】

一方、フラーレン重合体膜は、その 3 次元的に閉じた π 電子系である超芳香族性から、電子受容性を有する。

【0149】

例9、10及び11で製膜した炭素薄膜とフラーレン系薄膜の接合構造は、光照射等により発生したキャリアーの分離に有用な構造であり、たとえばガラス基板-I T O電極-炭素薄膜-フラーレン系薄膜-アルミニウム電極のような複合構造体とすると、とくに太陽電池向けに好適である。図53にはこの構造体の光照射時のI V特性を示すが、適度な性能を有していることが分る。

【0150】

ただ、この場合に問題となるのは、I T Oなど光透過性電極上に炭素薄膜を形成する際に、光透過性電極の導電性が損なわれることである。

【0151】

こうした問題を避けるためには、ガラス基板-薄い金電極-炭素薄膜-フラーレン系薄膜-アルミニウム電極のような複合構造体とするのが好ましい。このような複合構造体が太陽電池セルとして機能することは、光照射前後のI-V特性から分かるが、この種の用途に最適な複合構造体とするためには、炭素薄膜のバンドギャップ、フラーレン系薄膜の厚み、電極材料のフェルミ表面準位など、種々のファクターの吟味が必要である。

【0152】

例14

例1と同様にして製作した基板-炭素薄膜-フラーレン重合体膜からなる複合構造体の上に、さらに金の櫛形電極を形成し、ガスセンサーとしての機能をチェックした。

【0153】

その結果、水、アセトアルデヒド、フォルムアルデヒド、アンモニア、ギ酸等に対して、導電性が明瞭に変化（例えば増大）することが観測できた。これらの現象は表面平滑性炭素薄膜に直接櫛形電極を設置した場合でも同じように観測され、炭素薄膜のない電極だけを設置したものをレファレンスとした場合、明瞭な差異が認められた。

【0154】

また、例1で作成した炭素薄膜に櫛形電極を設置し、 10^{-8} Torrの真空下

、300℃で3時間加熱後、冷却し、 10^{-8} Torrから 10^{-1} Torrのアルゴン雰囲気中で導電性の変化を調べた。

【0155】

その結果、この圧力範囲での導電性が5桁以上変化することが認められ、圧力センサーとして機能することが示された。また、炭素薄膜の上に120オングストロームの厚みでプラズマ誘起フラーレン重合体膜を製膜した。この場合の構造は図1(C)のようになっている。

【0156】

このような構造でも同様に、圧力に対して良好な導電性の変化が見られたが、上に述べたフラーレン重合体膜がない場合との際だった特徴は、この構造では減圧、加圧のサイクルに対して導電性の再現性が非常に良いということである。このことは、フラーレン重合体膜がパッシブ層として機能していることによると考えられる。

【0157】

次に、例1と同様にして石英基板上に炭素薄膜を製膜した。その際、基板の温度を750℃、800℃、850℃と変化させて3枚の炭素薄膜を製膜し、それぞれの導電性を評価した。

【0158】

その結果、50℃の温度上昇にともない、共に約5倍の導電性の向上が見られた。これらの結果は温度の上昇に伴ってグラファイト化の程度が異なり、温度が高いほうがよりグラファイトの寄与が大きいことを示すが、これは一般によく知られた現象である。

【0159】

例 1 5

図40に示すような製膜装置を用いて、次のようにして石英基板上に炭素薄膜を製膜した。

【0160】

すなわち、図39の装置から有機溶剤ガスバブラー50の設置を省き、石英管52b内にフラーレン分子収納用のセラミックポート52fをセットし、このポ

ート内に昇華精製したフラーレン分子 (C_{60}) を充填した。そして、セラミックボート 52f を炉心に近づけながら、アルゴンガスをガスボンベ 51 から石英管 52b 内に供給した。

【0161】

一般に、フラーレンはアルゴンガス雰囲気中で安定だと言われているが、800℃で4時間の連続運転を行った結果、石英基板 52e 上に例1と同様の炭素薄膜が形成された。この炭素薄膜のラマン、TOF-MS、導電性等を測定した結果、例1とほぼ同じ結果が得られた。

【0162】

なお、電気炉 52 を冷却したのち、セラミックボート 52f の中に残っていた試料を調べたところ、フラーレンが分解して小さなグラファイト構造が生成されていることが、確認できた。

【0163】

また、例1のトルエンの代わりにエタノールを熱分解して炭素薄膜を製膜したが、例1と全く同様の炭素薄膜が得られた。このことは、製膜が炭素原料（有機化合物）の種類に依存していないことを示している。

【0164】

例 16

石英基板の上に1000オングストロームの膜厚でフラーレン蒸着膜を形成した。この際膜厚モニターの設定で、膜の比重は1.6とした。この薄膜を図39の装置の石英管内に設置し、アルゴンガスを満たした後に電気炉に設置し、温度を800℃まで上昇させた。電気炉を800℃に3時間維持したのち、冷却した。

【0165】

この結果、石英基板上のフラーレン蒸着膜の上に炭素薄膜が形成されたが、この炭素薄膜は例1や例15で得られた炭素薄膜とは異なって、フラーレン蒸着膜（ひいては石英基板）との密着性が不十分であり、もろい薄膜となり易かった。

【0166】

なお、本発明の炭素系複合構造体は、既述した基本的構成を有し、かつ発明の

効果を阻害しない限りにおいて、上述の各層の材質や製膜方法、その積層順などを変更してよく、積層構造に種々の変化をもたせることが可能であり使用目的に応じて各層を複数層に分割したり、各層の層厚を任意に設計することができる。

【0167】

【発明の効果】

本発明の炭素系複合構造体は基体上に積層される炭素系薄膜とフラーレン系薄膜とが、ともに殆ど炭素から構成されているので、互いに親和性が良好であり、そのため両膜間の密着性は高い。

【0168】

また、炭素系薄膜は、基体の表面が平滑であればあるほどこれと強く密着でき、緻密で力学的強度の大きな膜に形成され、しかもその表面は基体表面に倣って（又は追隨して）平滑面に形成されるので、更にその上に積層され得るフラーレン系薄膜とも、強く密着できる。

【0169】

そして、本発明の炭素系複合構造体は上記積層構造を有するが故に光誘起による電荷移動が可能であり、いわゆるドナー-アクセプタヘテロ接合を形成できるだけでなく、基質に対して導電性が明瞭に変化するので、耐久性のある太陽電池やセンサーとして好適な用途を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の炭素系複合構造体の断面構造を例示するものであって、（A）は3層構造体、（B）は5層構造体、（C）は光透過性電極を取付けた4層構造体を示す。

【図2】

C₆₀の分子構造を示す模式図である。

【図3】

C₇₀の分子構造を示す模式図である。

【図4】

フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられるC₆₀分子の2量体構造

を示す図である。

【図 5】

フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C_{60} 分子の他の 2 量体構造を示す図である。

【図 6】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C_{60} 分子の他の 2 量体構造 [C_{120} (b)] を示す図である。

【図 7】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C_{60} 分子の他の 2 量体構造 [C_{120} (c)] を示す図である。

【図 8】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C_{60} 分子の他の 2 量体構造 [C_{120} (d)] を示す図である。

【図 9】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C_{118} 分子の構造を示す図である。

【図 10】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C_{116} 分子の構造を示す図である。

【図 11】

C_{70} 分子のナンバリングシステムを示す図である。

【図 12】

フラーレン重合体の過程で生じるものと考えられる C_{70} 分子の 2 量体構造を示す図である。

【図 13】

フラーレン重合体の過程で生じるものと考えられる C_{70} 分子の他の 2 量体構造を示す図である。

【図 14】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C_{70} 分子の 2 量体

構造 [C₁₄₀ (a)] を示す図である。

【図 15】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C₇₀ 分子の他の 2 量体構造 [C₁₄₀ (b)] を示す図である。

【図 16】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C₇₀ 分子の他の 2 量体構造 [C₁₄₀ (c)] を示す図である。

【図 17】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C₇₀ 分子の他の 2 量体構造 [C₁₄₀ (d)] を示す図である。

【図 18】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C₇₀ 分子の他の 2 量体構造 [C₁₄₀ (e)] を示す図である。

【図 19】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C₇₀ 分子の他の 2 量体構造 [C₁₄₀ (f)] を示す図である。

【図 20】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C₇₀ 分子の他の 2 量体構造 [C₁₄₀ (g)] を示す図である。

【図 21】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C₇₀ 分子の他の 2 量体構造 [C₁₄₀ (h)] を示す図である。

【図 22】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C₇₀ 分子の他の 2 量体構造 [C₁₄₀ (i) : D_{2h} 対称) を示す図である。

【図 23】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C₇₀ 分子の他の 2 量体構造 [C₁₃₆ (a)] を示す図である。

【図 2 4】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C_{70} 分子の他の 2 量体構造 [C_{136} (b)] を示す図である。

【図 2 5】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C_{70} 分子の他の 2 量体構造 [C_{136} (c)] を示す図である。

【図 2 6】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C_{70} 分子の他の 2 量体構造 [C_{136} (d)] を示す図である。

【図 2 7】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C_{70} 分子の他の 2 量体構造 [C_{136} (e)] を示す図である。

【図 2 8】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C_{70} 分子の他の 2 量体構造 [C_{136} (f)] を示す図である。

【図 2 9】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C_{70} 分子の他の 2 量体構造 [C_{136} (g)] を示す図である。

【図 3 0】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C_{70} 分子の他の 2 量体構造 [C_{136} (h)] を示す図である。

【図 3 1】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C_{70} 分子の他の 2 量体構造 [C_{136} (i)] を示す図である。

【図 3 2】

C_{60} 重合体の構造の一例を示す図である。

【図 3 3】

C_{60} 重合体膜の構造の一例を示す図である。

【図 3 4】

C₆₀ 蒸着膜の構造を示す図である。

【図 3 5】

アーク放電によるフラーレン分子の製造装置を示す図である。

【図 3 6】

プラズマ重合法によるフラーレン重合体膜の製造装置を示す図である。

【図 3 7】

マイクロ波重合法によるフラーレン重合体膜の製造装置を示す図である。

【図 3 8】

電解重合法によるフラーレン重合体膜の製造装置を示す図である。

【図 3 9】

本発明の一実施形態で用いられる炭素薄膜の製膜装置の概略構成図である。

【図 4 0】

本発明の他の実施形態で用いられる C₆₀ 蒸着膜の製膜装置の概略構成図である。

【図 4 1】

炭素薄膜の一例のスペクトルと線図である。

【図 4 2】

レーザパワーを変えたときの、炭素薄膜のスペクトルを示す線図である。

【図 4 3】

レーザパワーをさらに変えたときの炭素薄膜のスペクトル線図である。

【図 4 4】

炭素薄膜の X 線回折図である。

【図 4 5】

炭素薄膜のラマン測定図である。

【図 4 6】

炭素薄膜のタッピングモード A F M のイメージを示す図である。

【図 4 7】

図 4 6 のイメージの表面粗さを示す図である。

【図 4 8】

炭素薄膜の光電子放出スペクトルを示す図である。

【図 4 9】

炭素薄膜の導電性の測定結果を示す図である。

【図 5 0】

炭素薄膜の吸収係数と導電性の関係を示す図である。

【図 5 1】

C_{60} プラズマ重合体膜のタッピングモード A F M 像を示す図である。

【図 5 2】

C_{60} プラズマ重合体膜、 C_{60} 電解重合体膜及び C_{60} 蒸着膜の光電放出スペクトルを示す図である。

【図 5 3】

本発明に基づく炭素系複合構造体の光照射時の I V 特性図である。

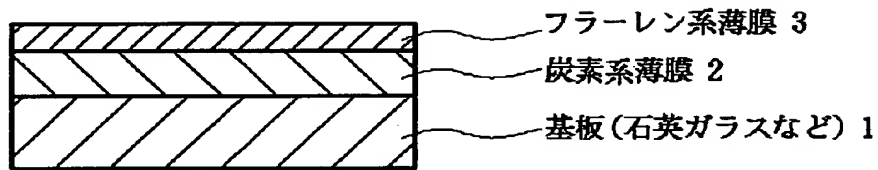
【符号の簡単な説明】

1 …基板、2 …炭素系薄膜、3 …フラーレン系薄膜、4 …電極、
5 a、5 b …光透過性電極

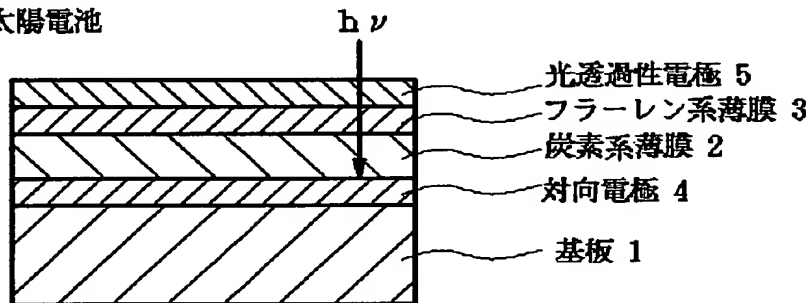
【書類名】 図面

【図 1】

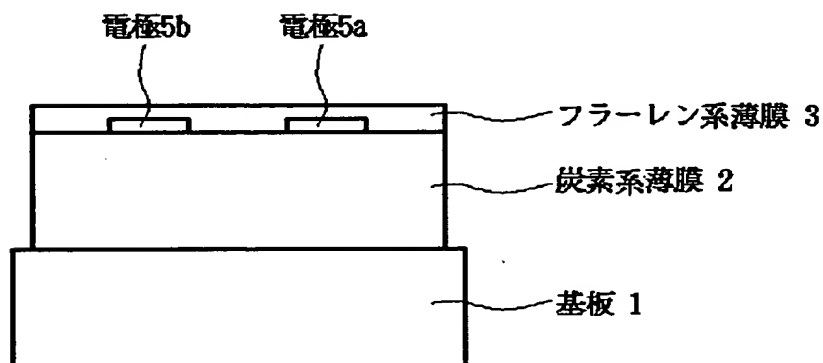
(A)



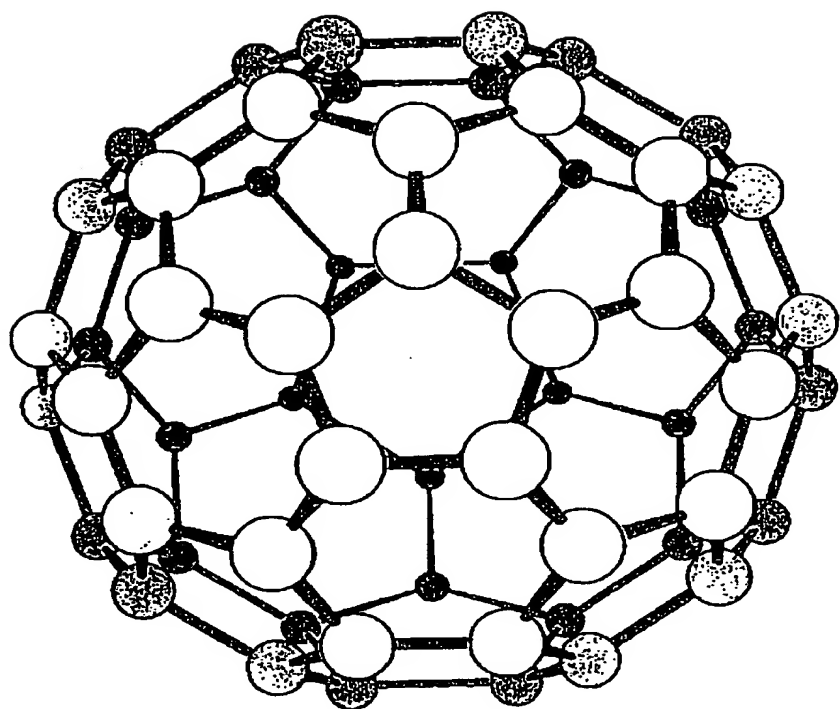
(B) 太陽電池



(C) センサー構造

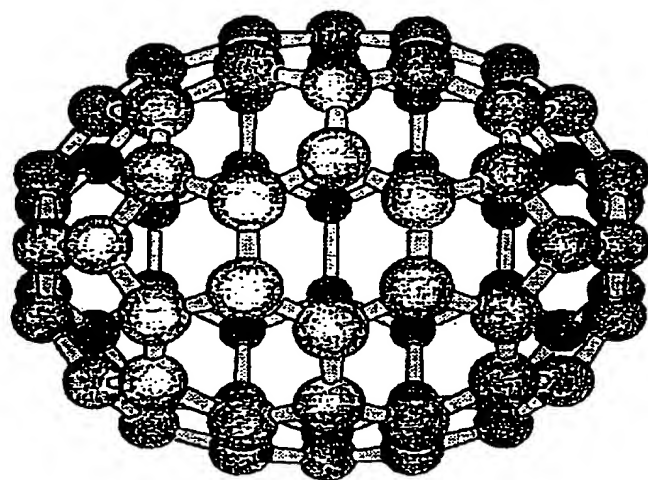


【図 2】



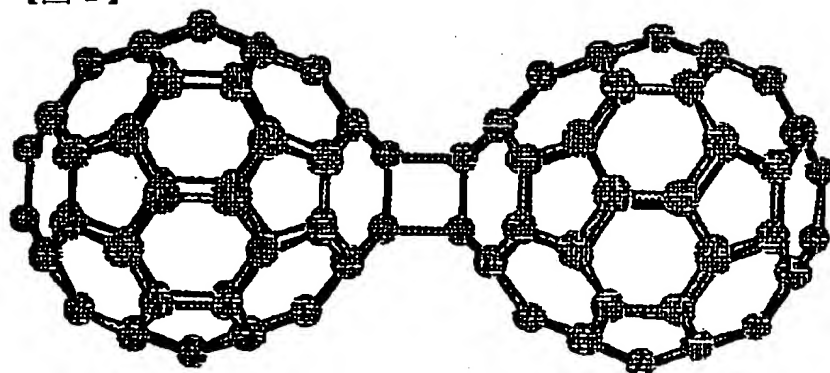
C₆₀の分子構造

【図 3】



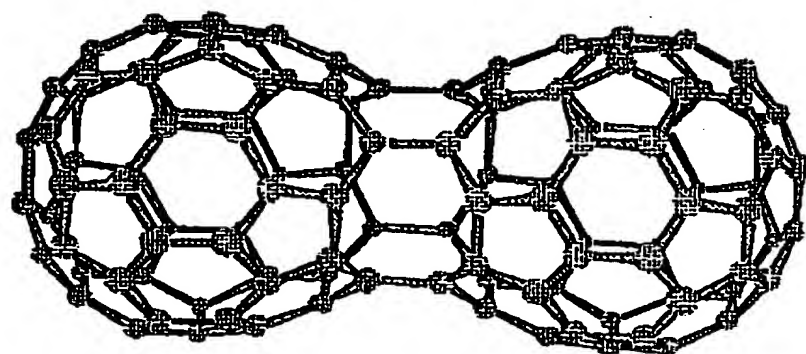
C₇₀の分子構造

【図 4】



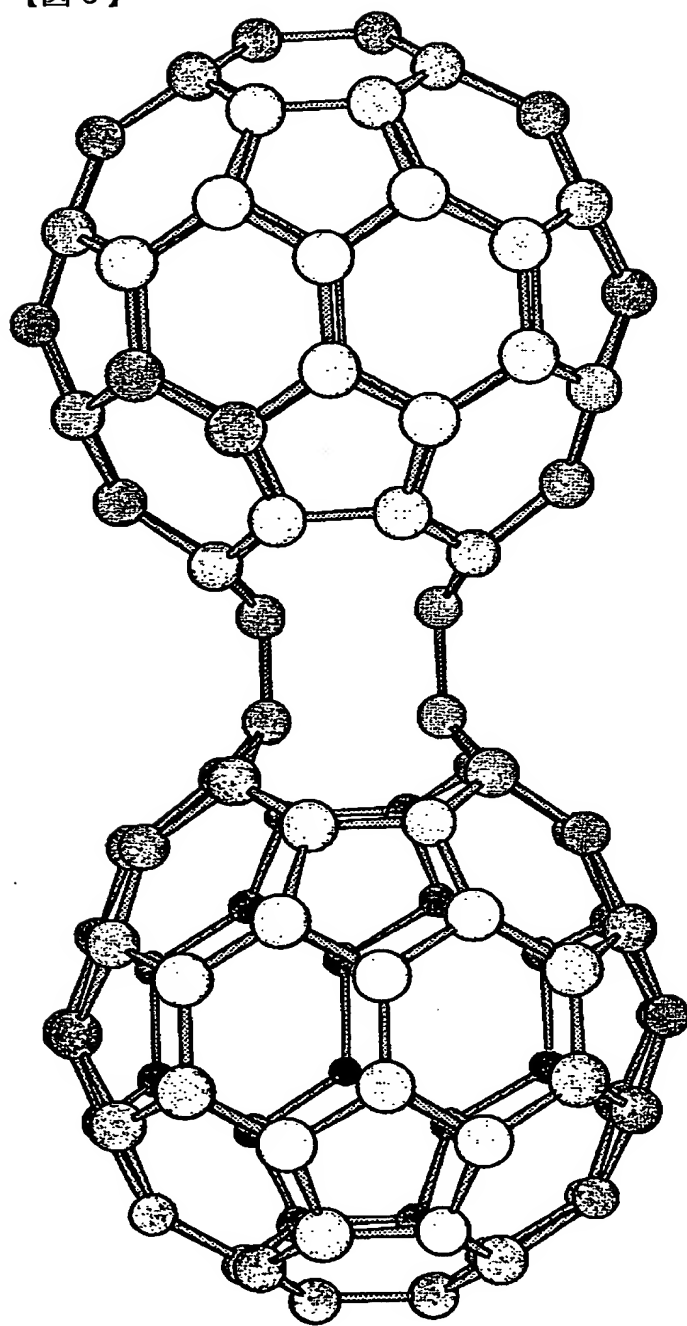
[2 + 2] 環状付加反応による 1, 2 - (C₆₀)₂

【図 5】



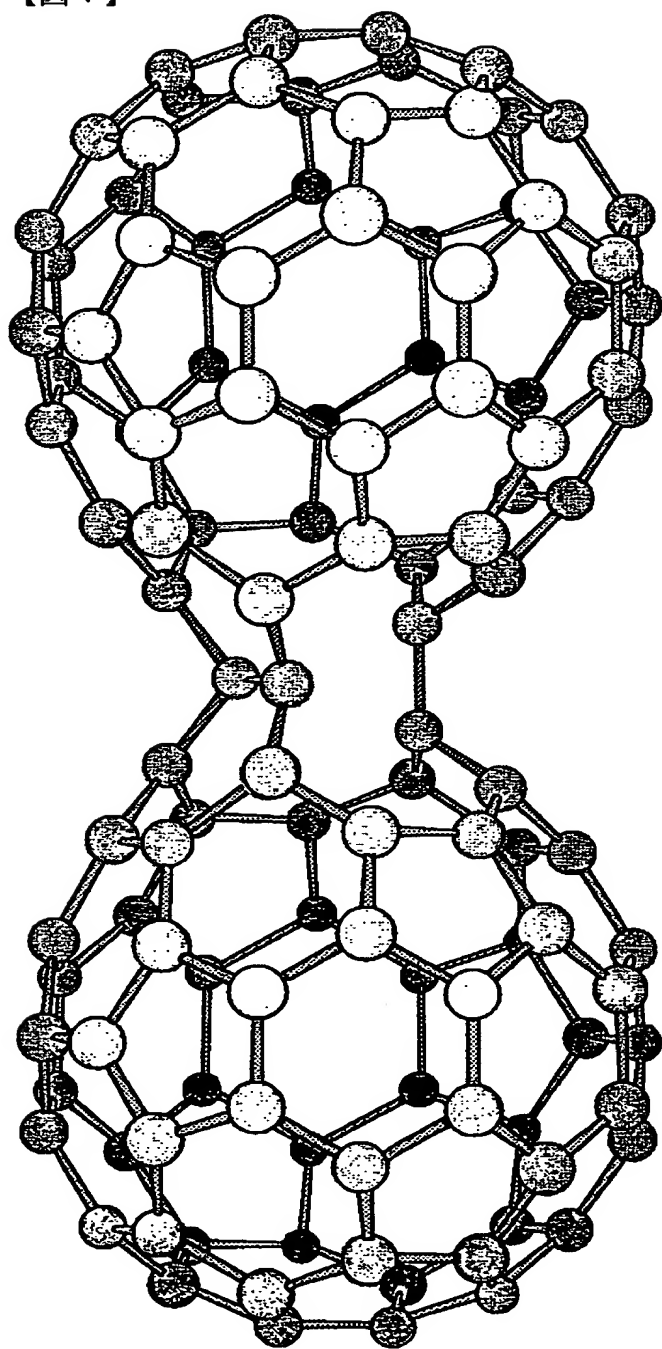
D_{2h}- 対称 C₁₁₆

【図 6】



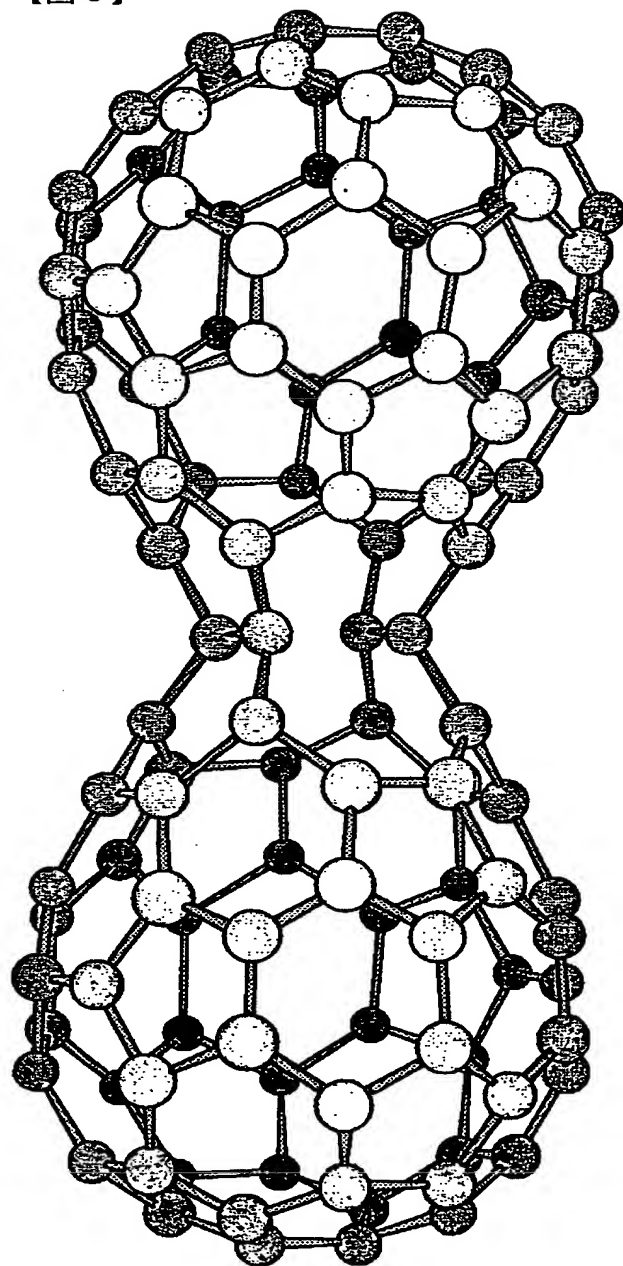
C₁₂₀(b)

【図 7】



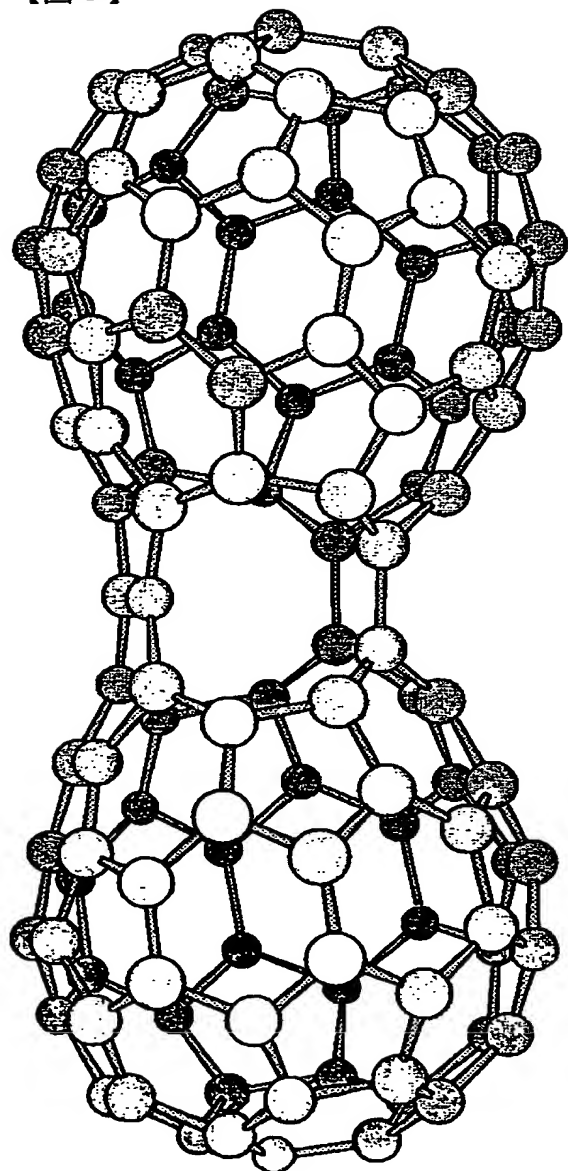
C₁₂₀(C)

【図 8】



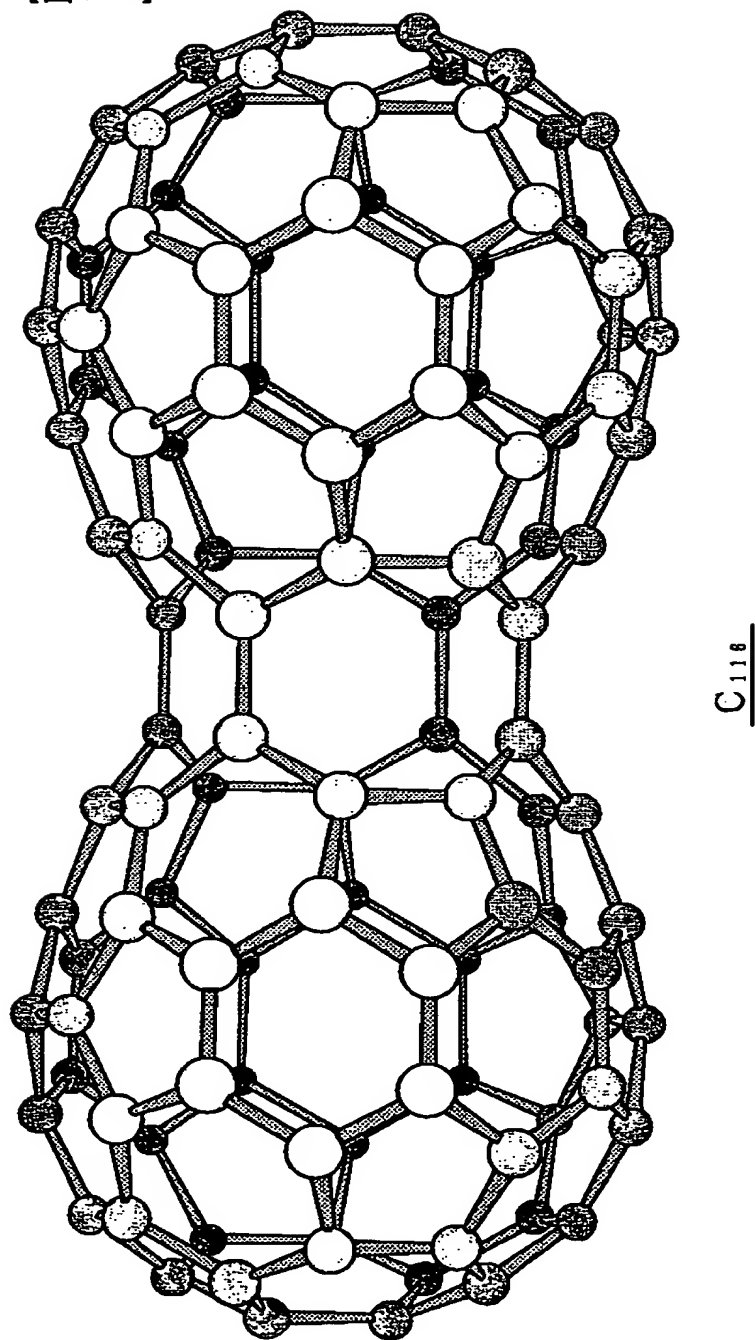
$C_{120}(d)$

【図9】

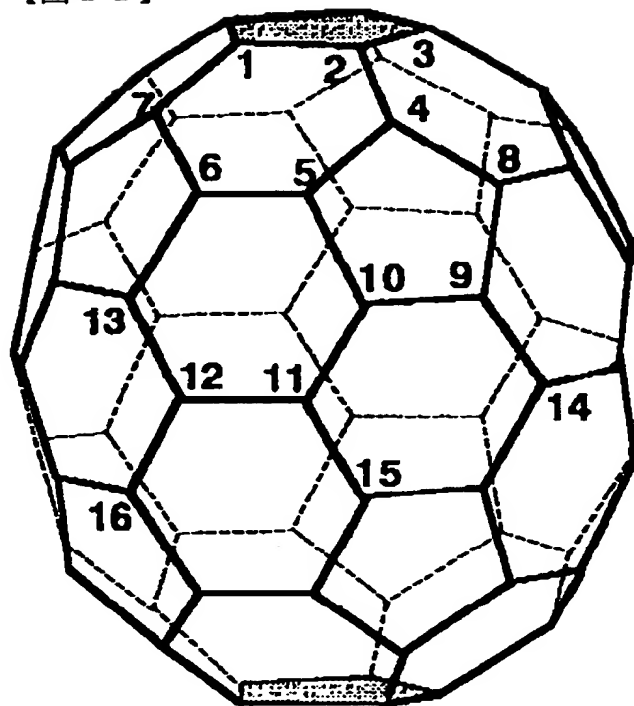


C_{118}

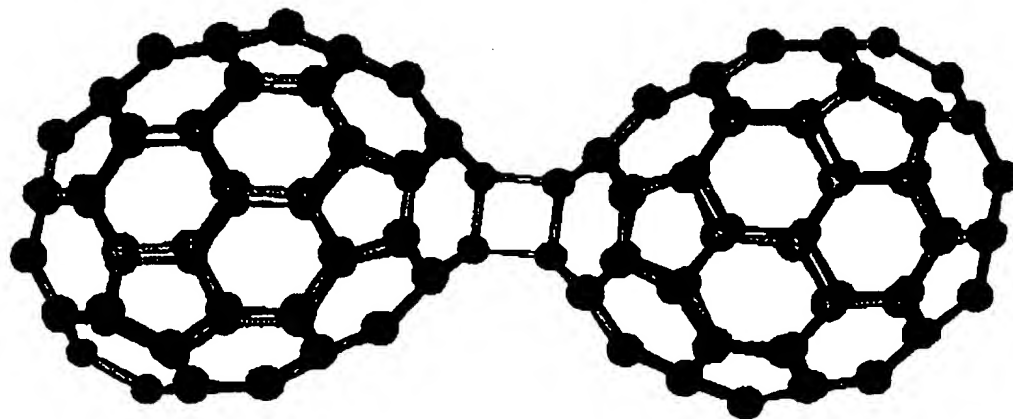
【図10】



【図 11】

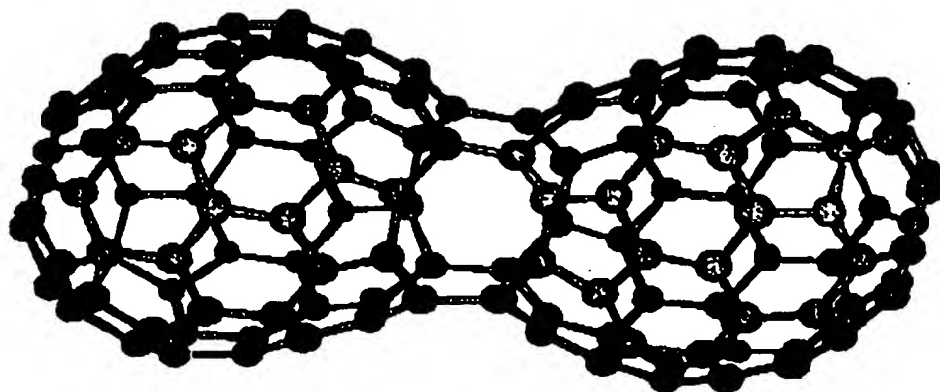


【図 12】



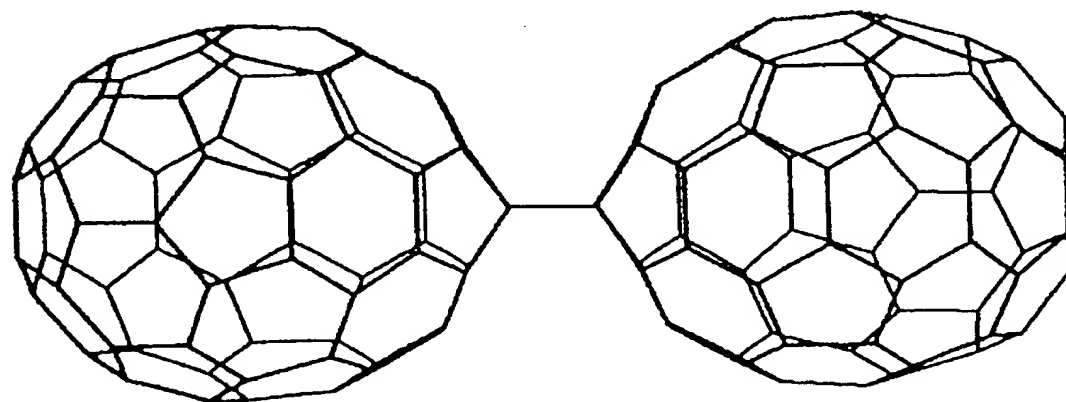
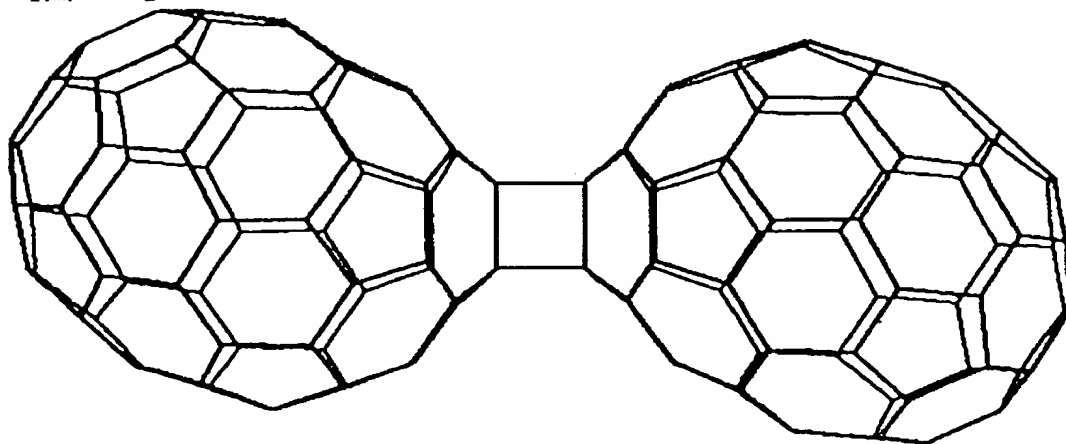
最も安定な、[2 + 2] 環状付加反応による C₇₀ 重合体初期構造

【図 13】



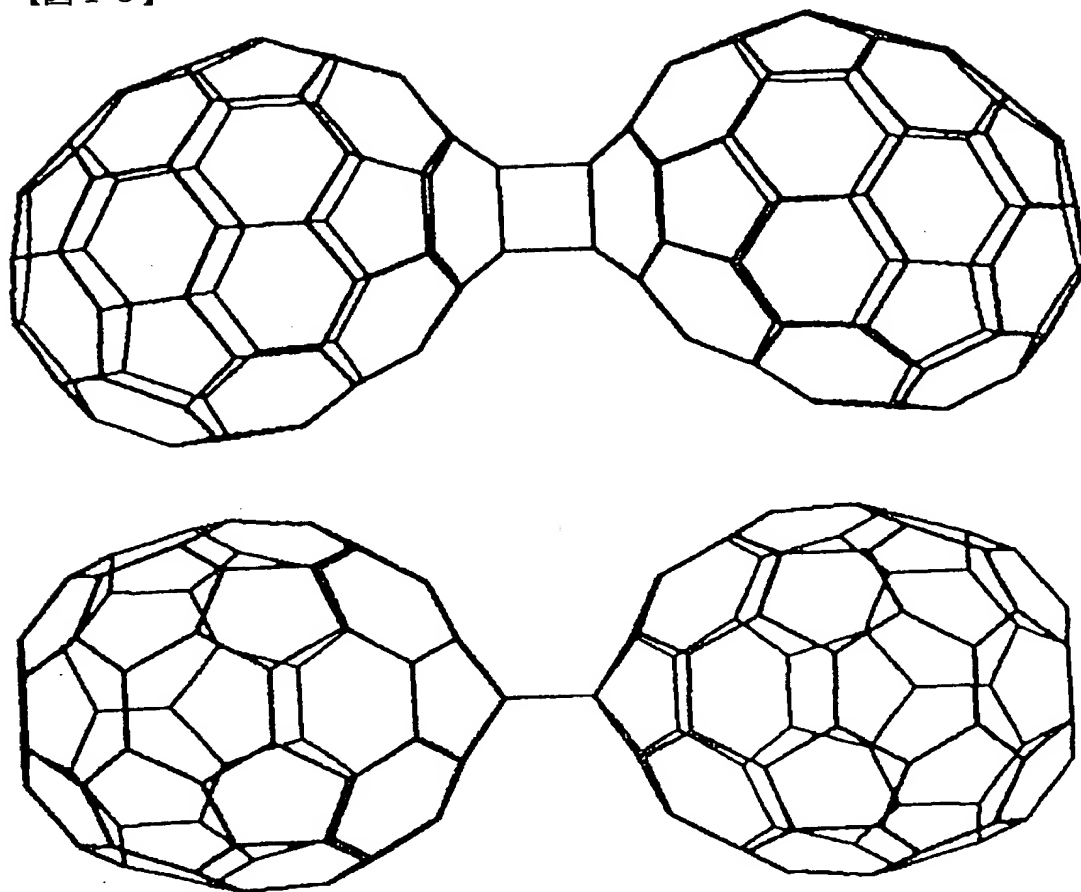
構造の緩和過程で生成するより安定なC₁₃₆の分子構造

【図 14】



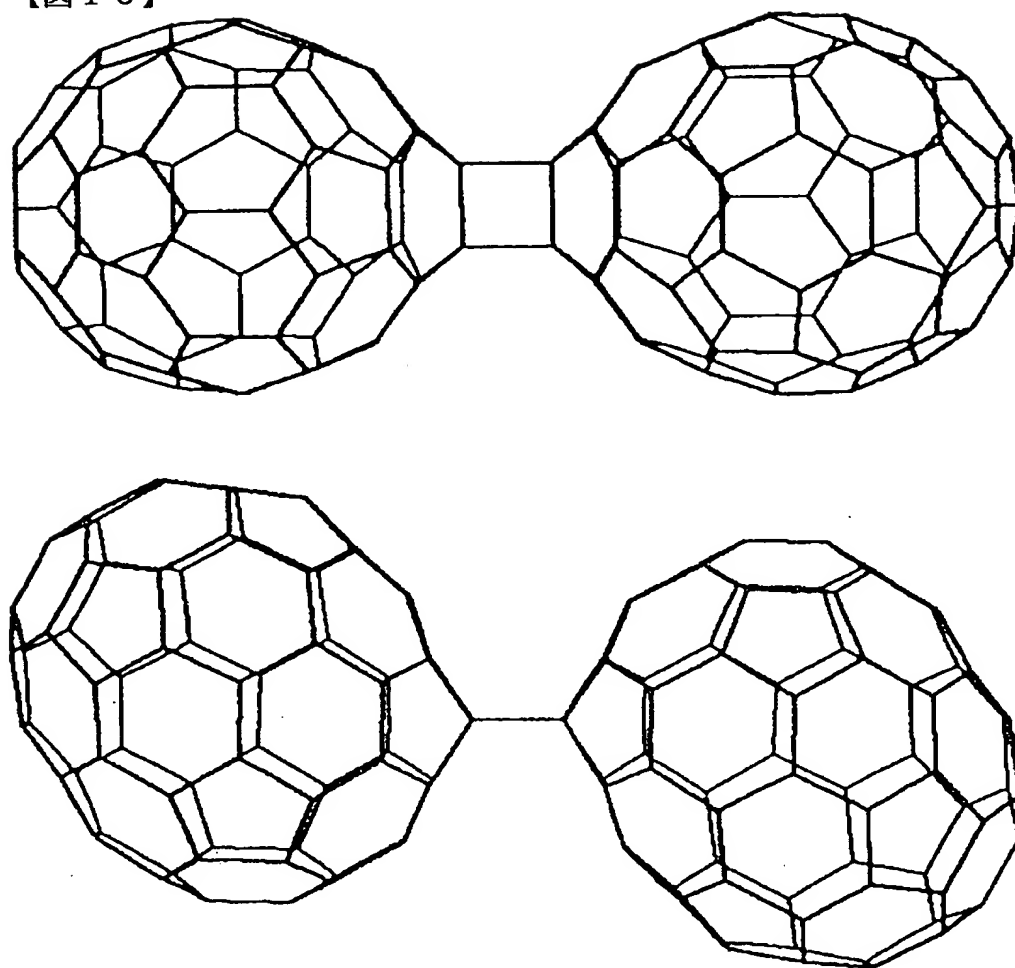
C₁₄₀ (a)

【図 15】



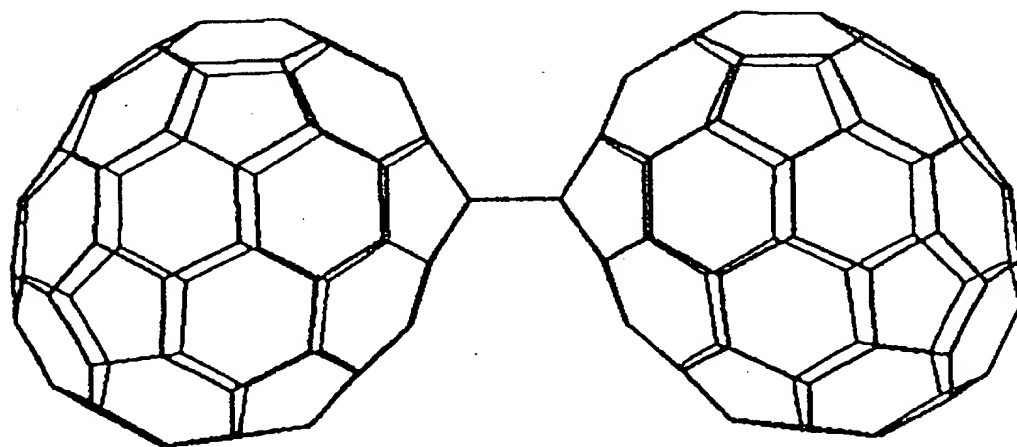
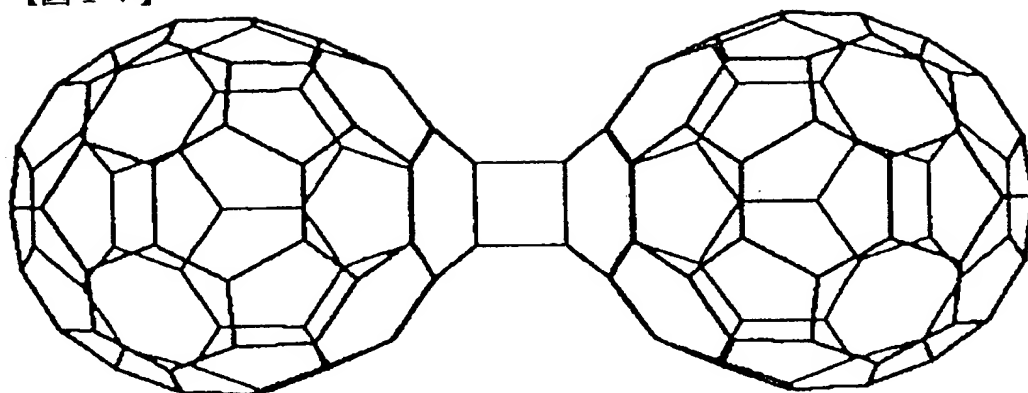
C₁₄₀ (b)

【図 16】



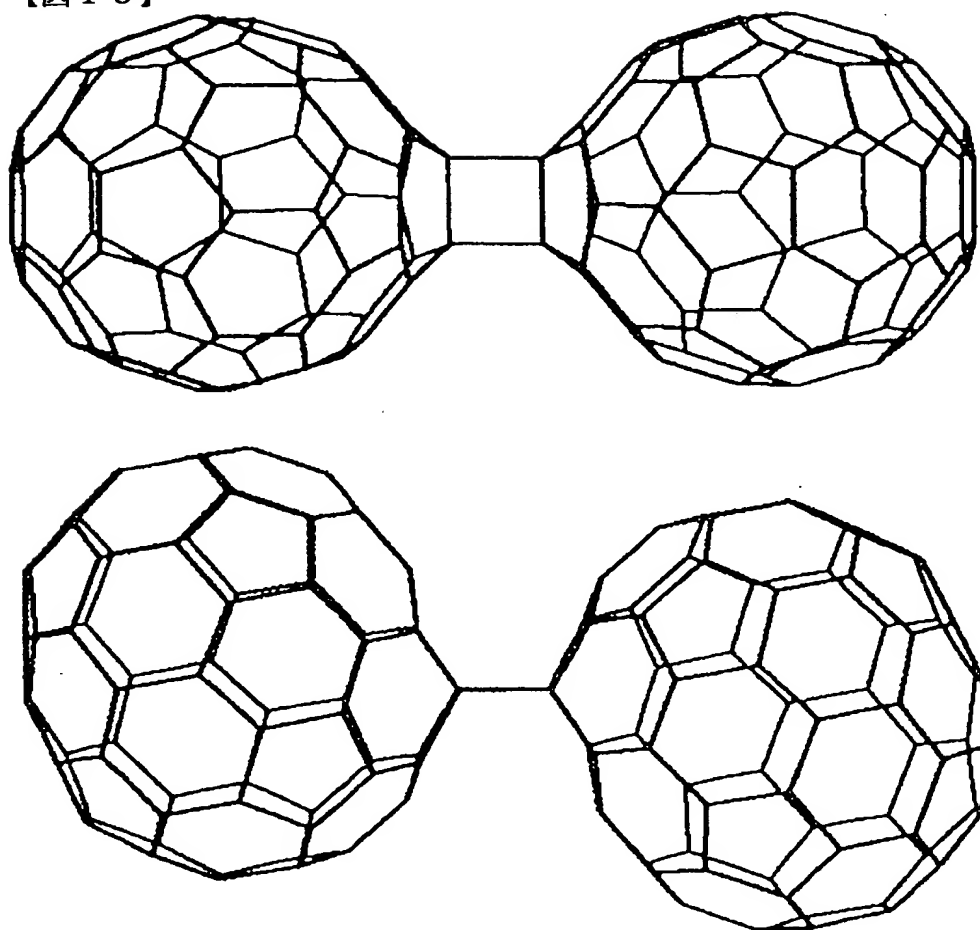
C₁₄₀ (c)

【図 17】



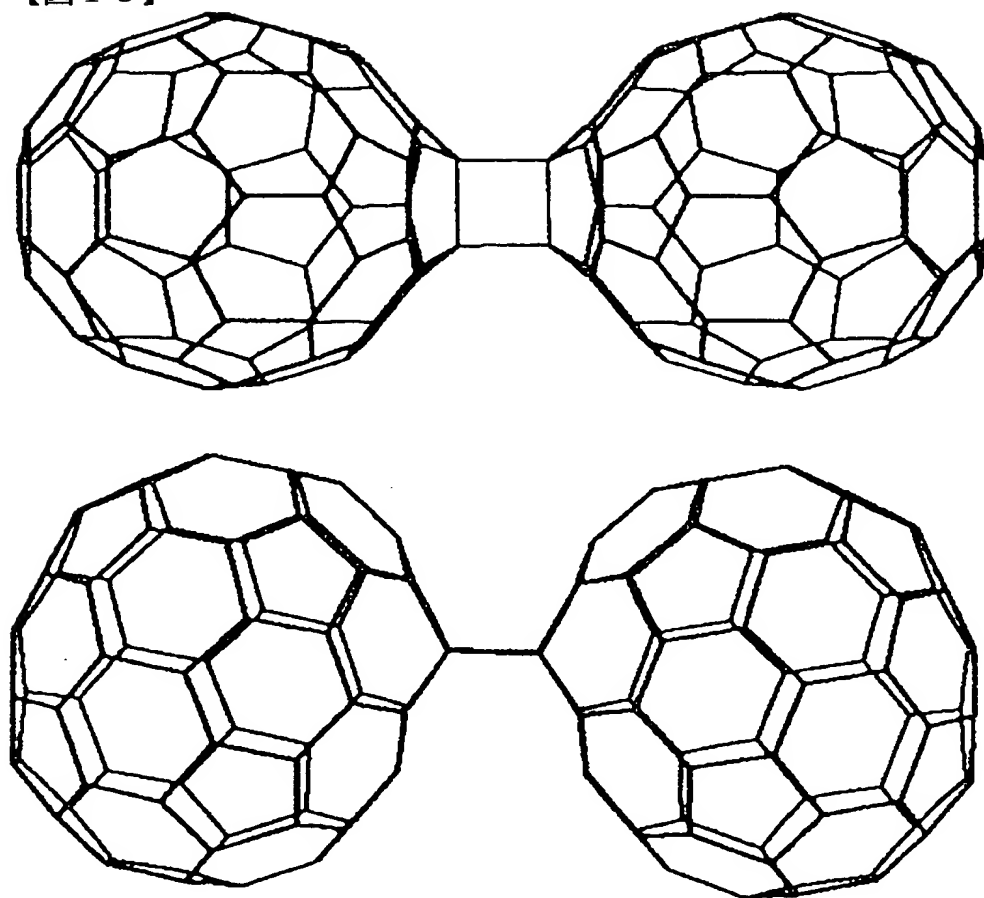
C₁₄₀ (d)

【図 18】



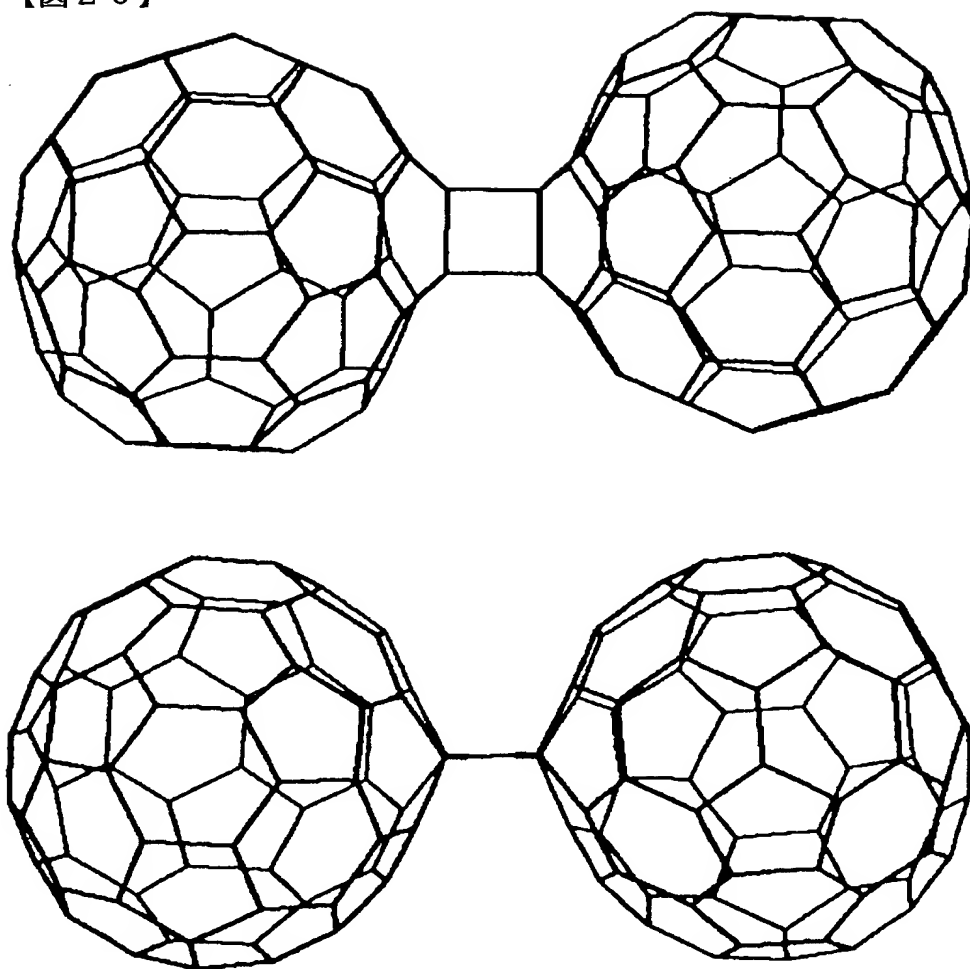
C₁₄₀ (e)

【図 19】



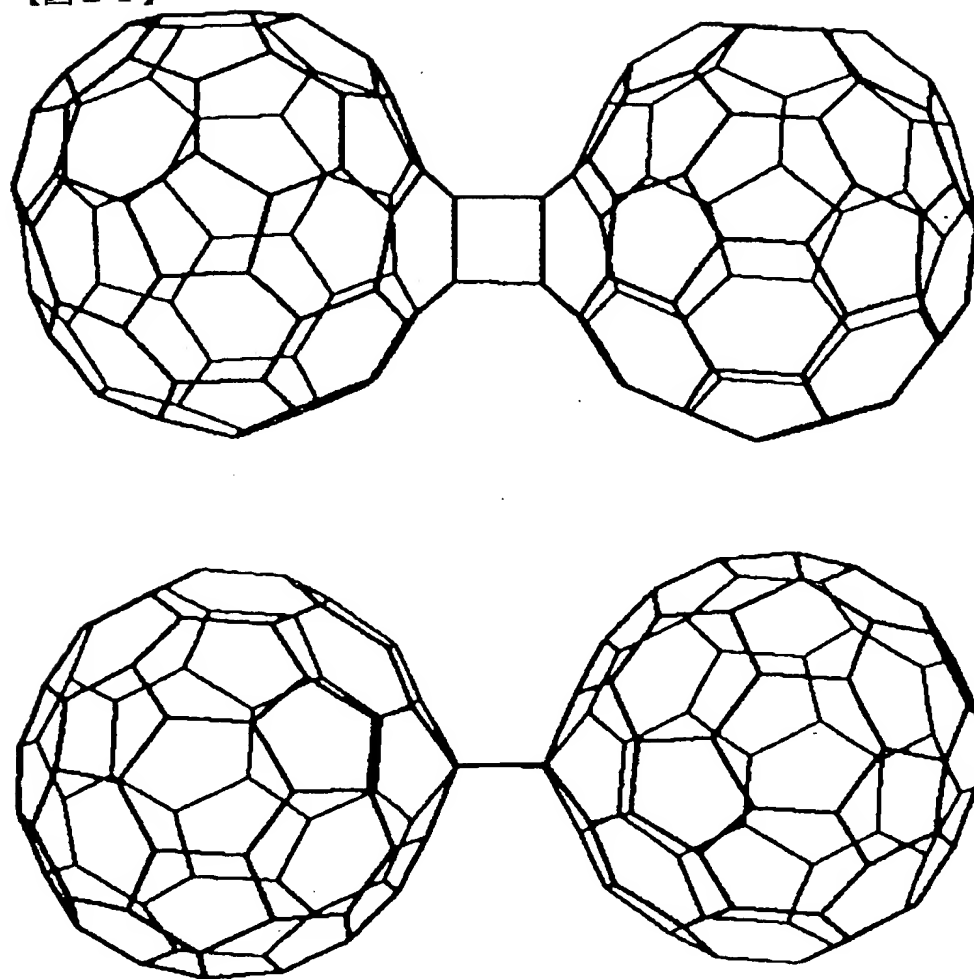
C₁₄₀ (f)

【図 20】



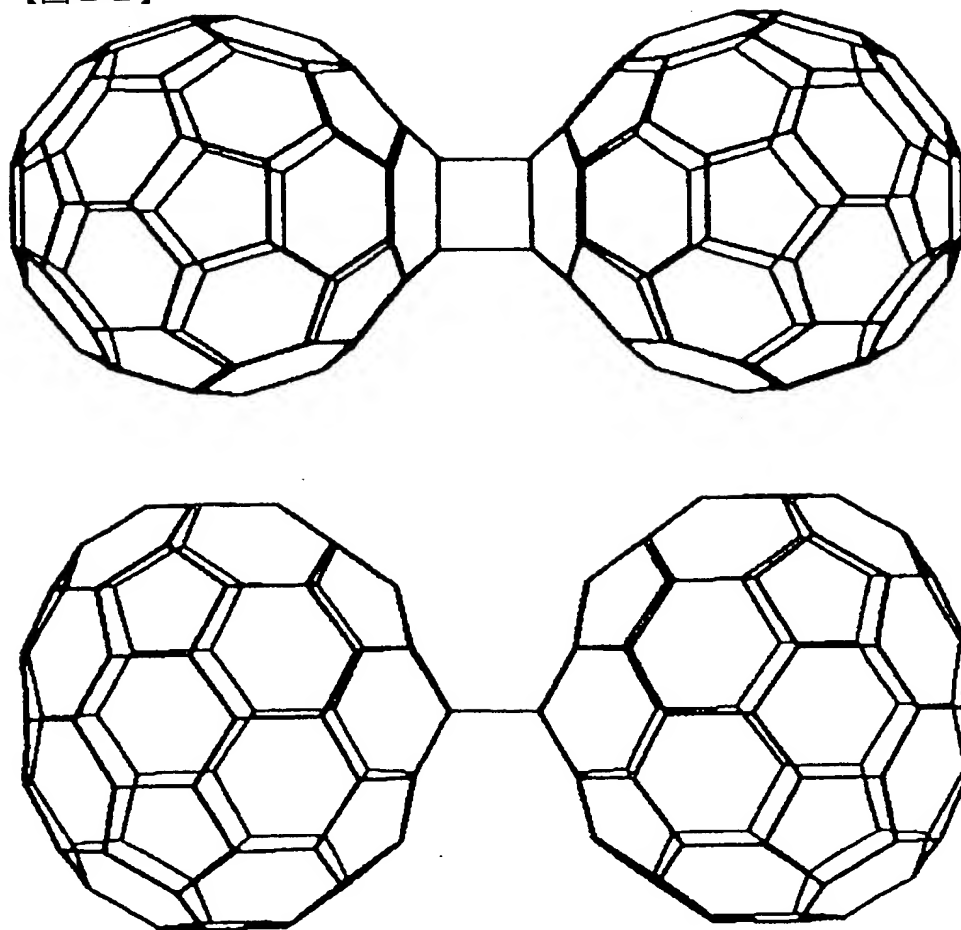
C₁₄₀ (g)

【図 21】



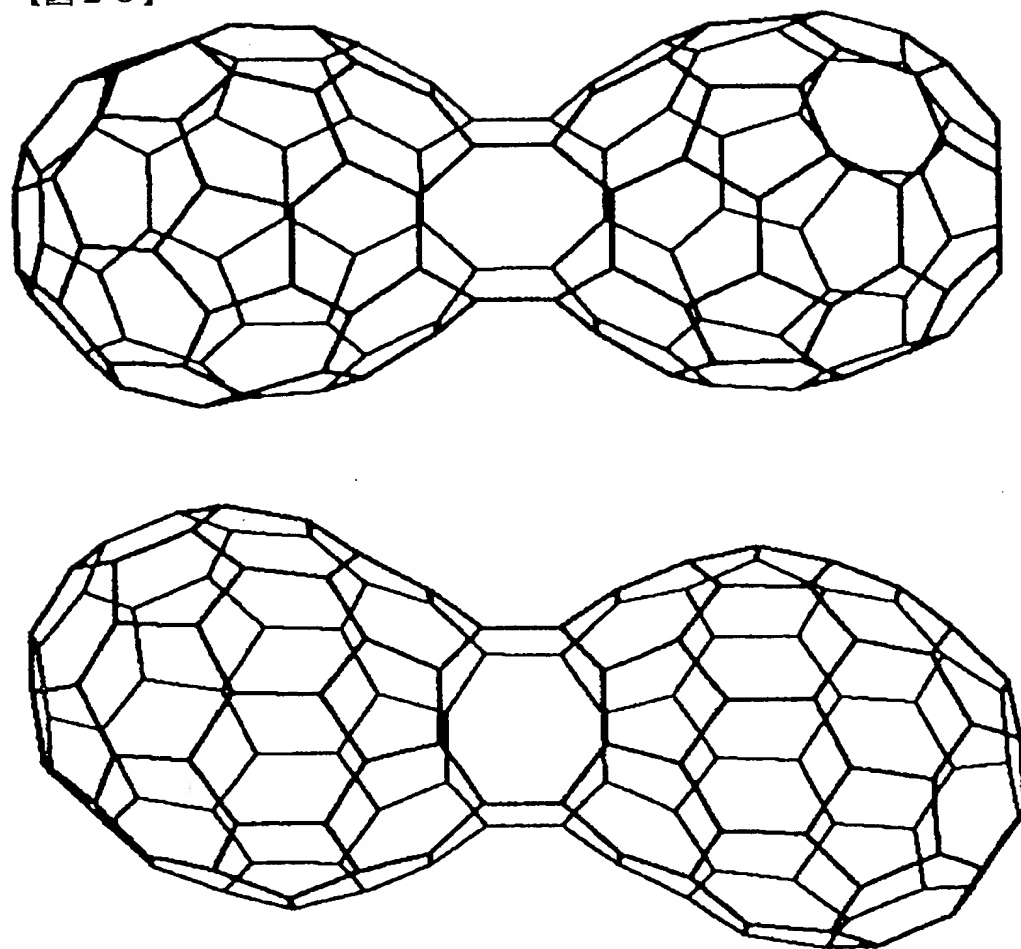
C₁₄₀ (h)

【图 22】



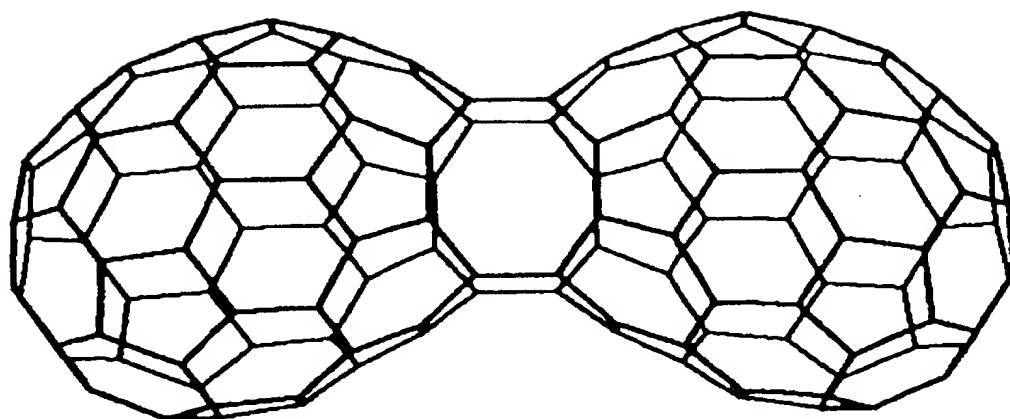
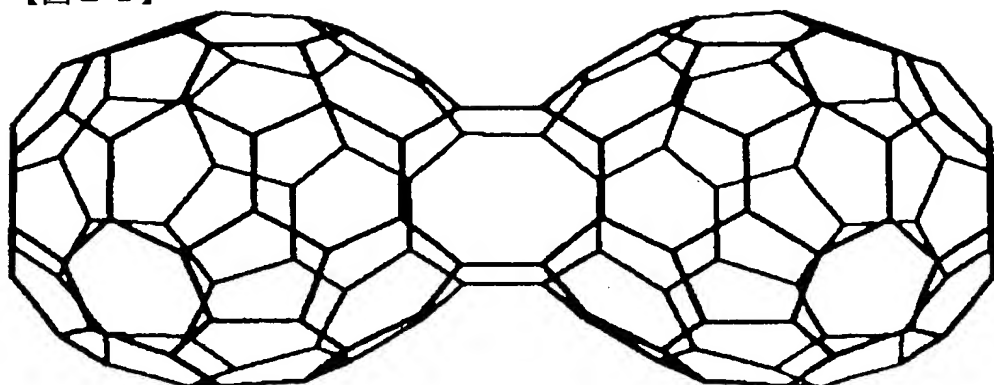
C₁₄₀ (i) (D_{2h}对称)

【図 2 3】



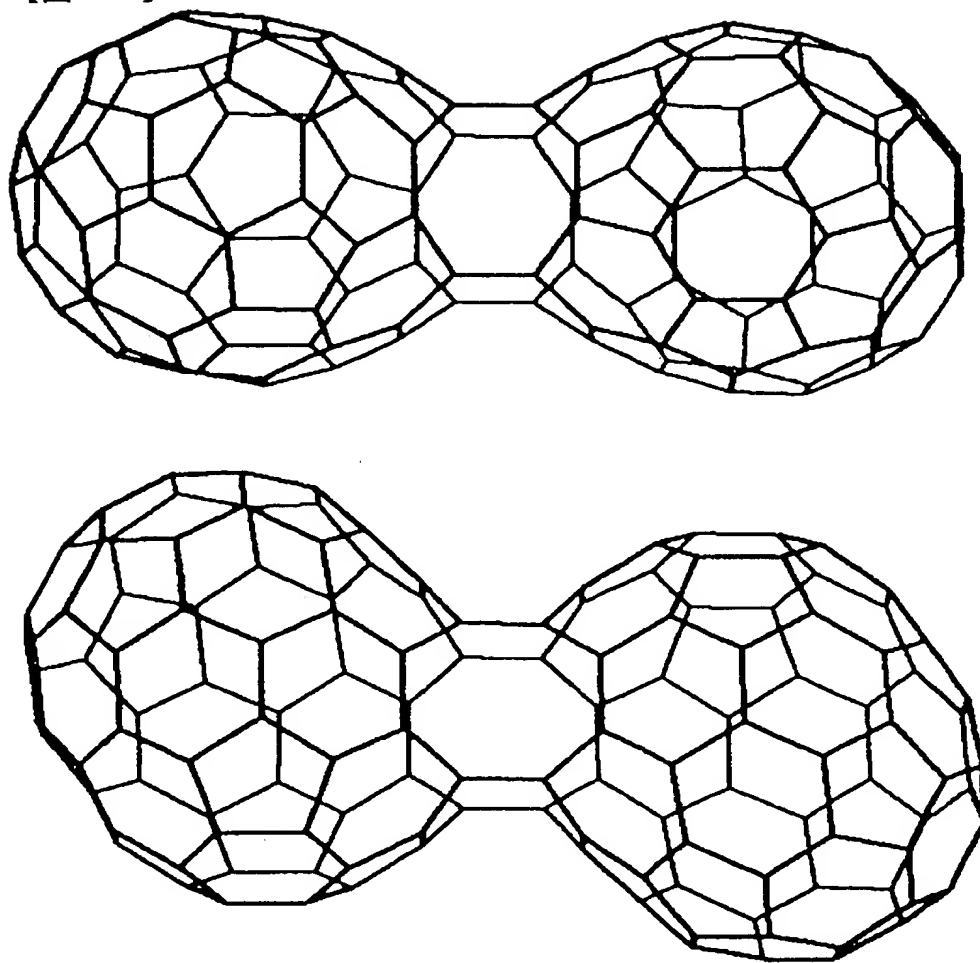
C₁₃₈ (a)

【図 24】



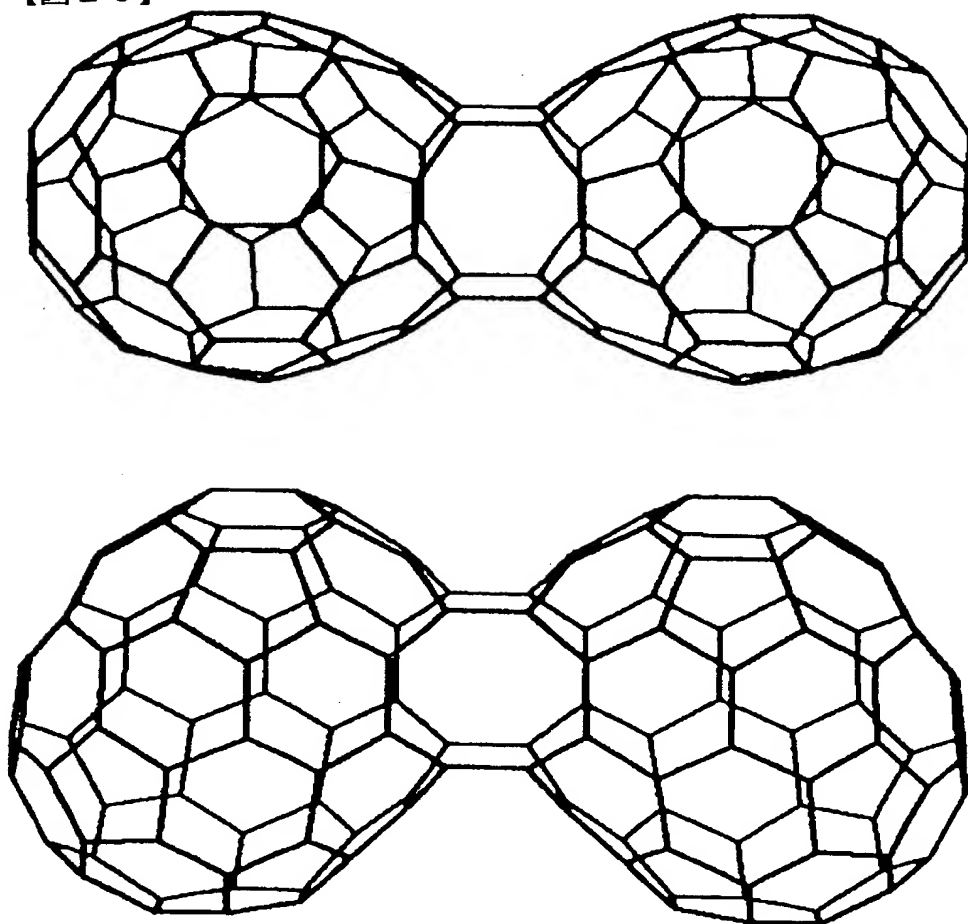
C₁₃₆ (b)

【図 25】



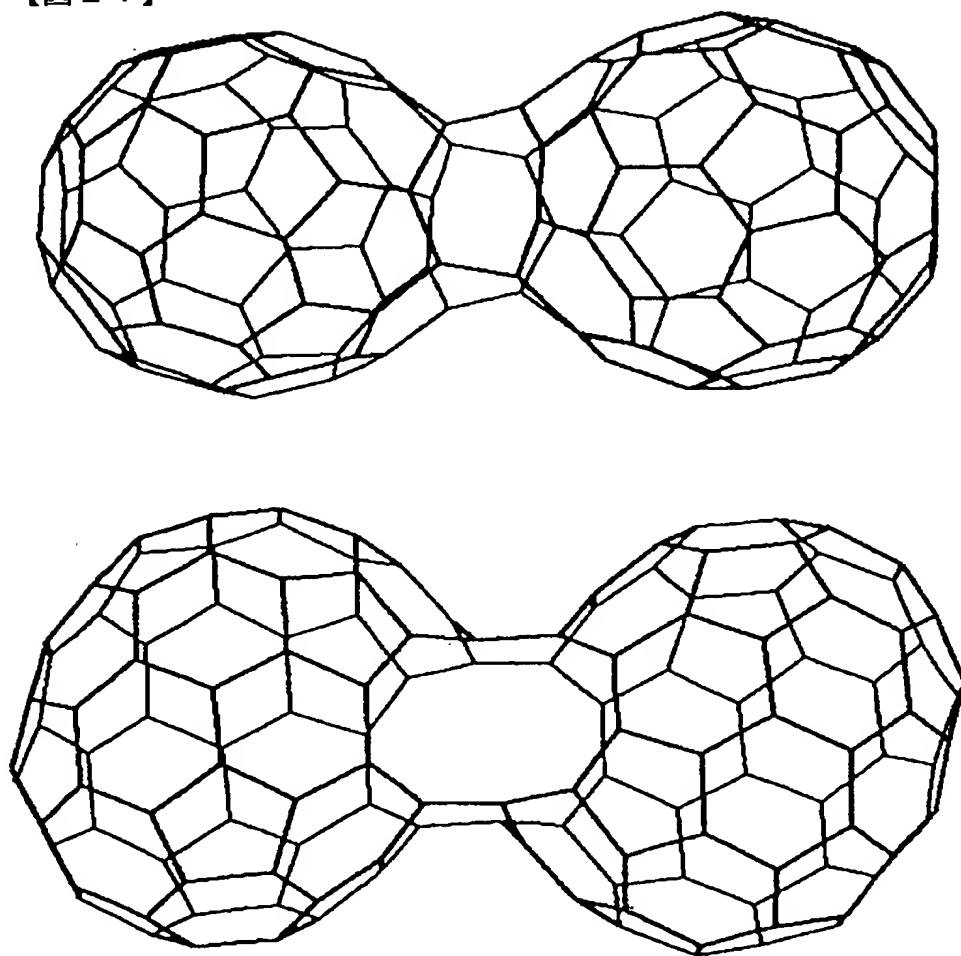
C₁₃₈ (c)

【図 26】



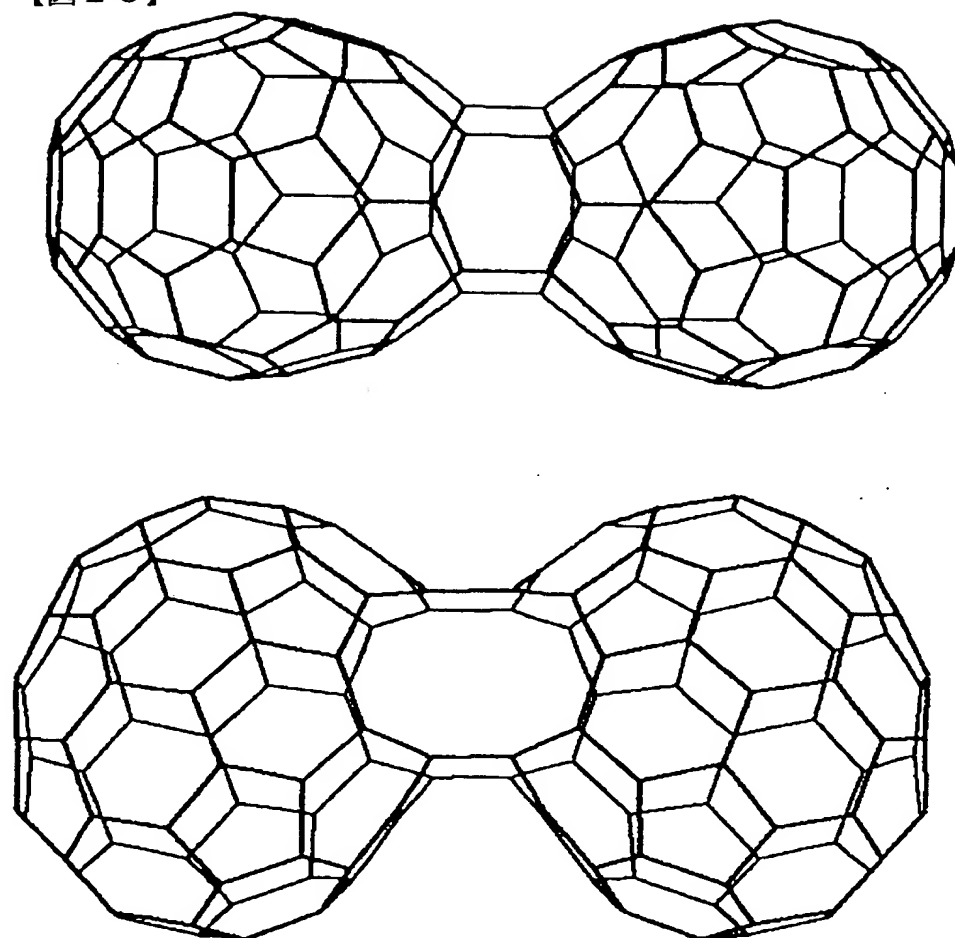
C₁₃₈ (d)

【図 27】



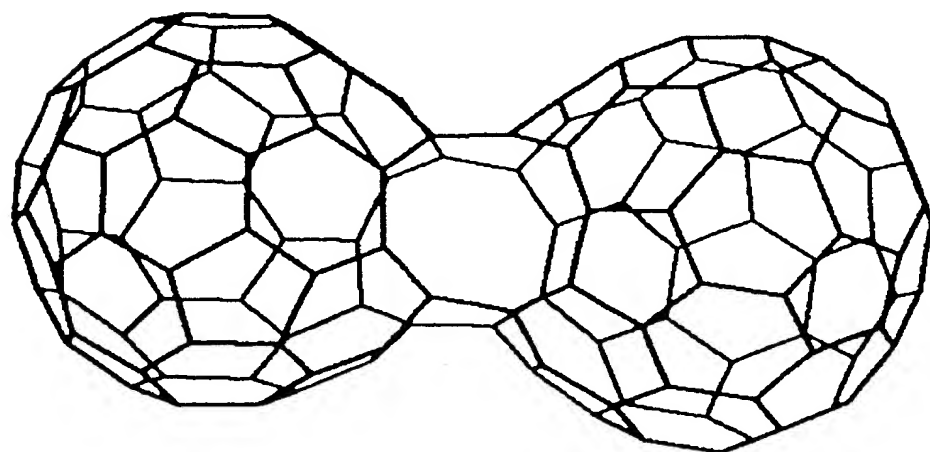
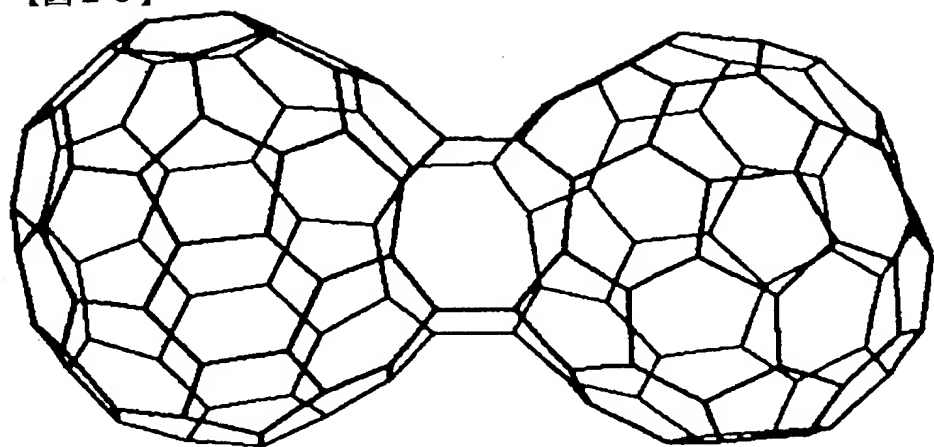
C₁₈₆ (e)

【図 28】



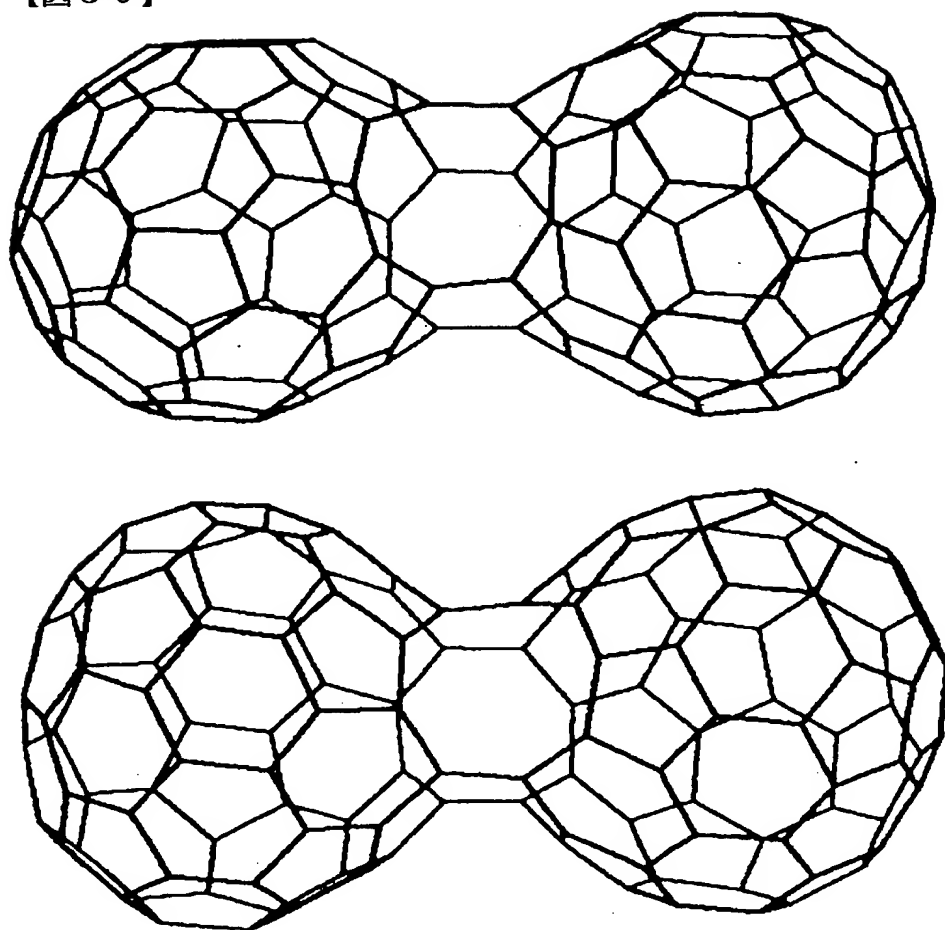
C₁₃₆ (f)

【図 29】



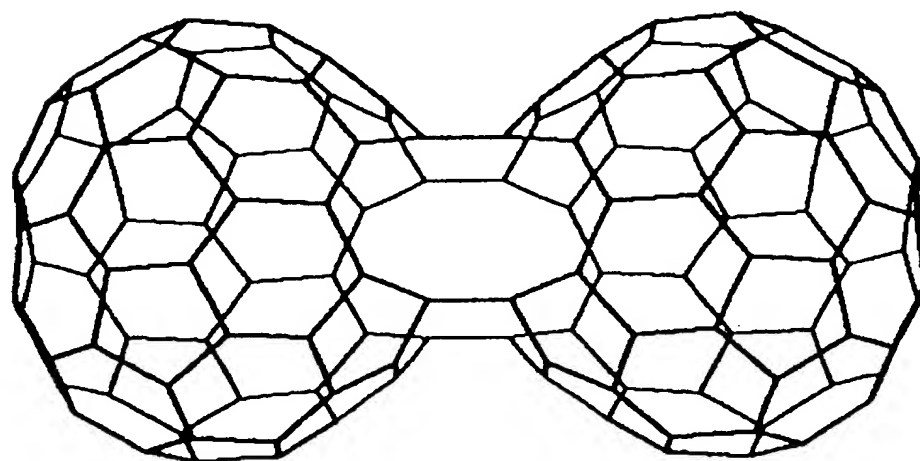
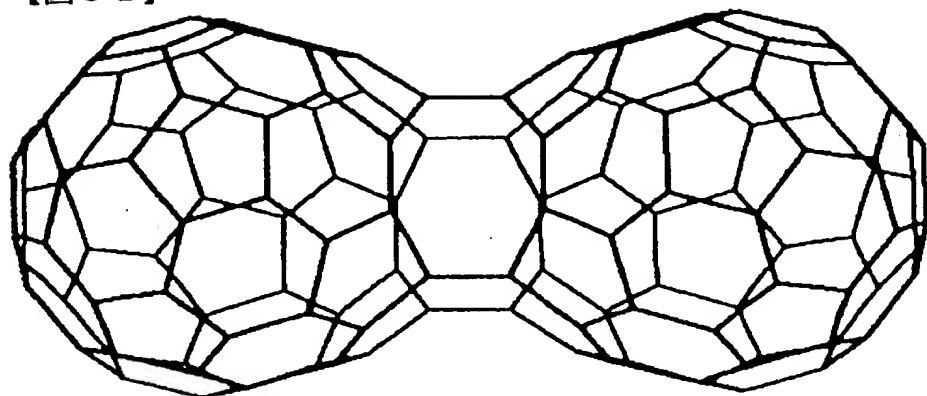
C₁₃₈ (g)

【図 30】



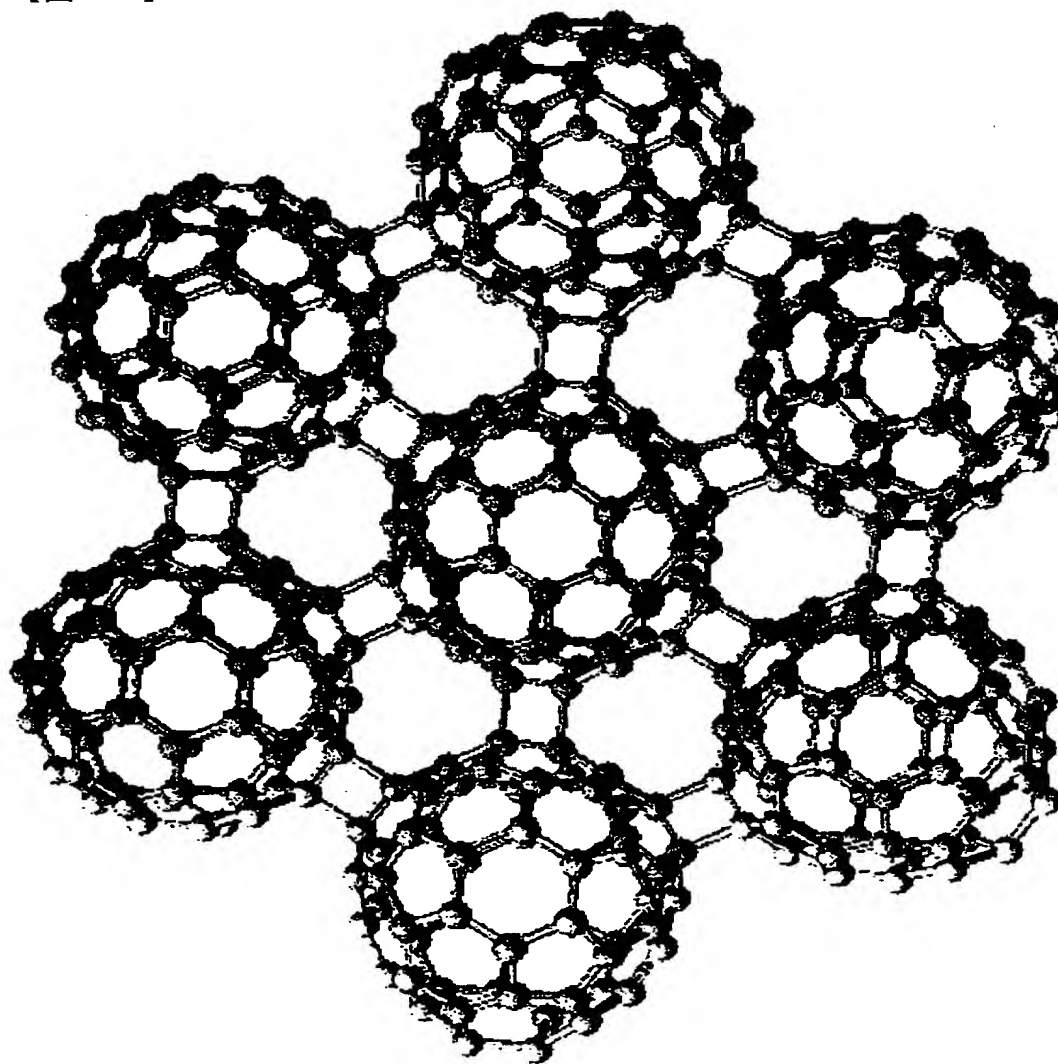
C₁₃₆ (h)

【図 31】

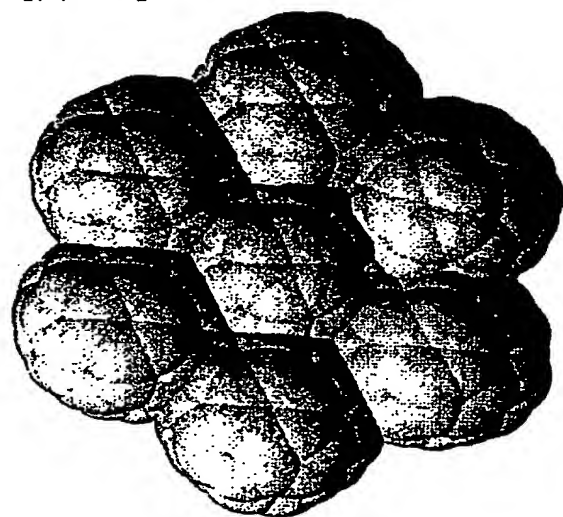


C₁₃₈ (i)

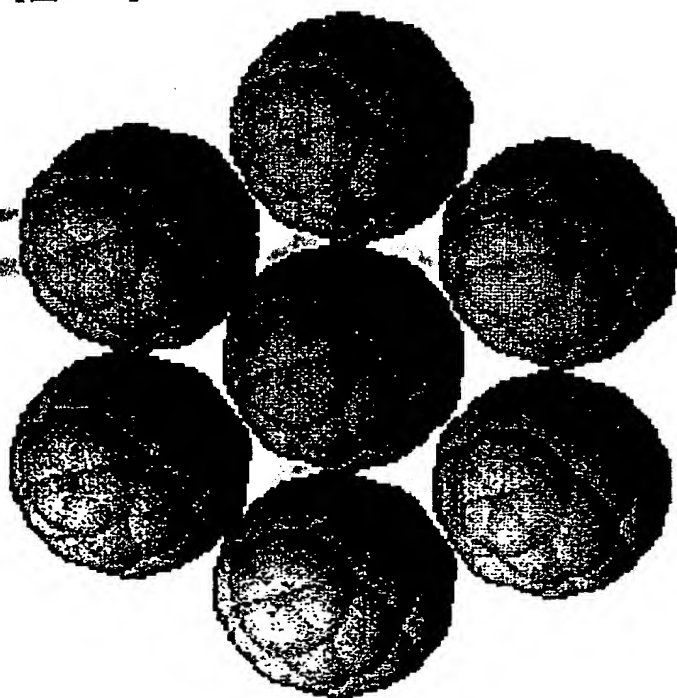
【図 3 2】



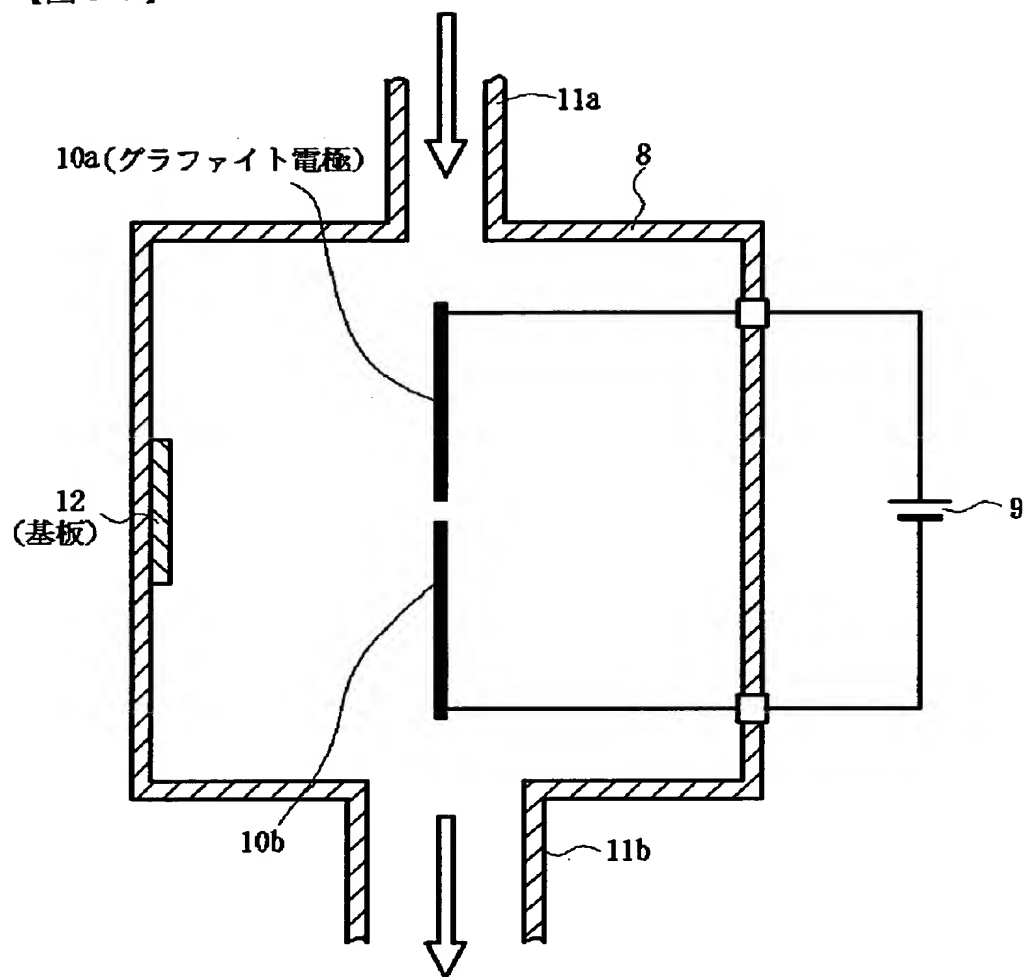
【図 3 3】



【図 34】

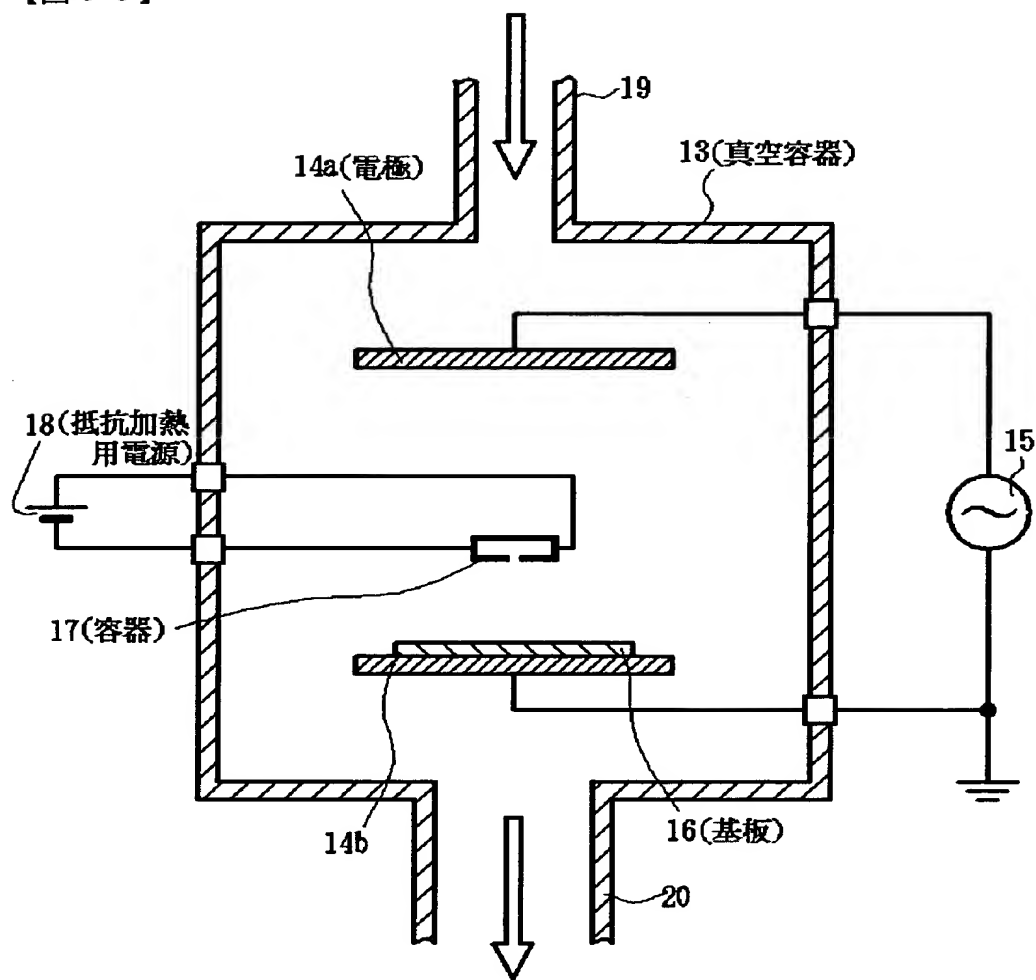


【図 3 5】



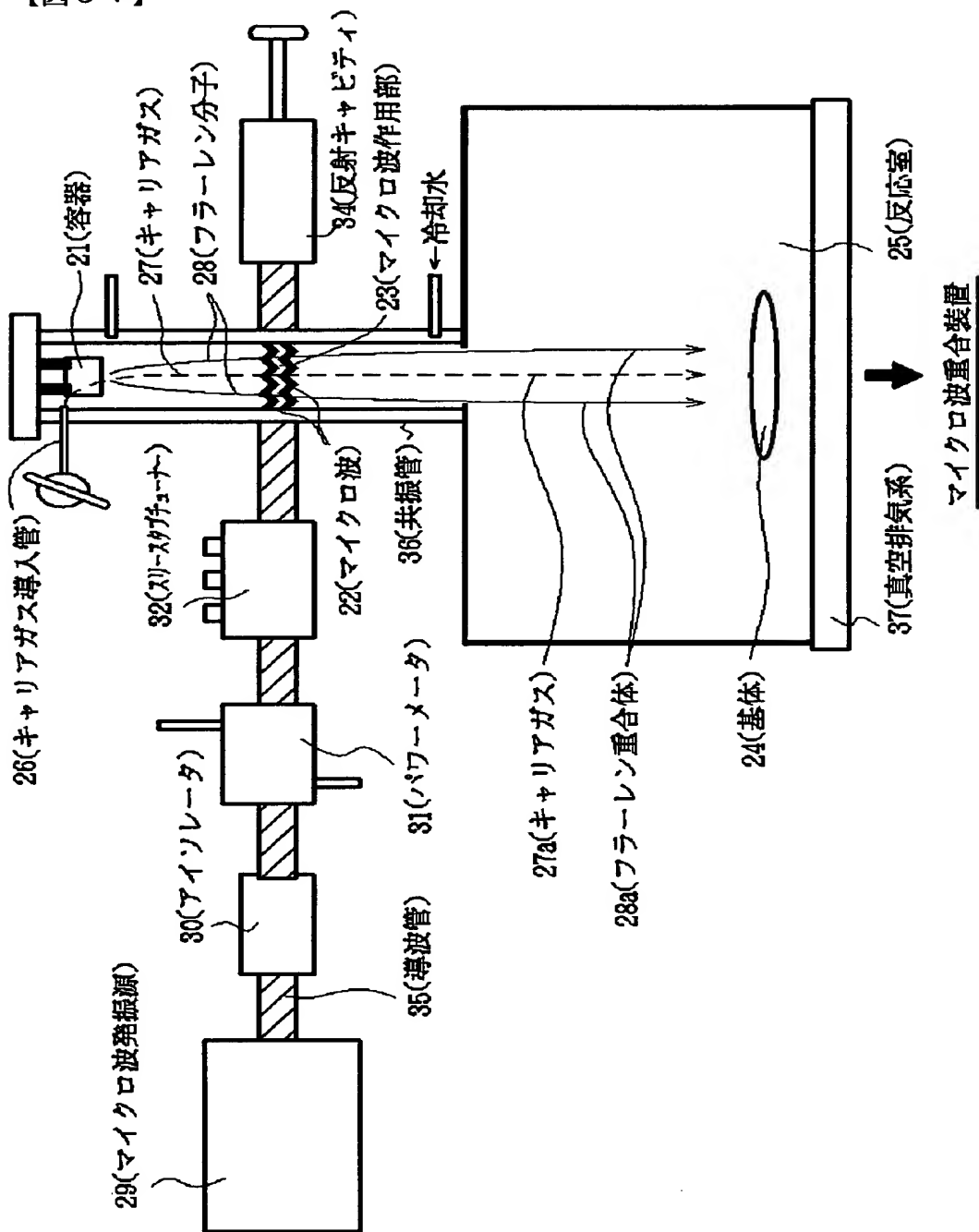
アーク放電法に基づくフラーレン分子の製造装置

【図 36】

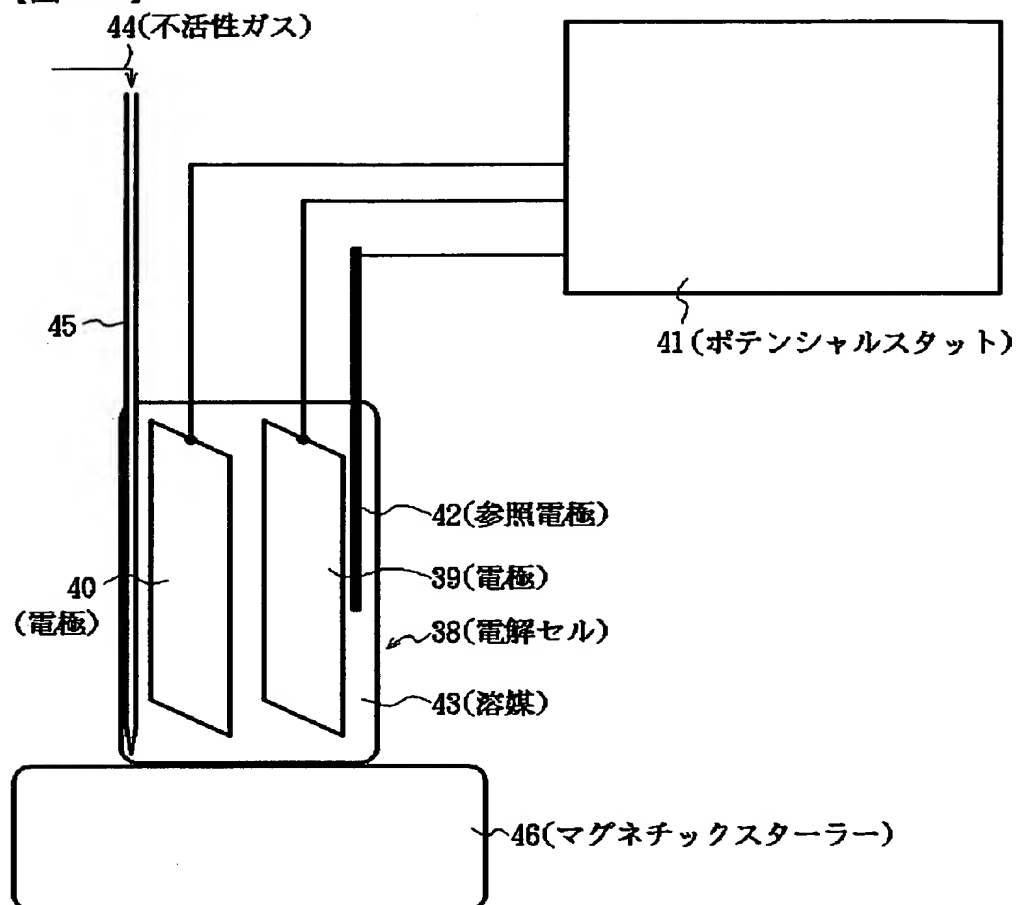


高周波プラズマ重合装置

【図 37】

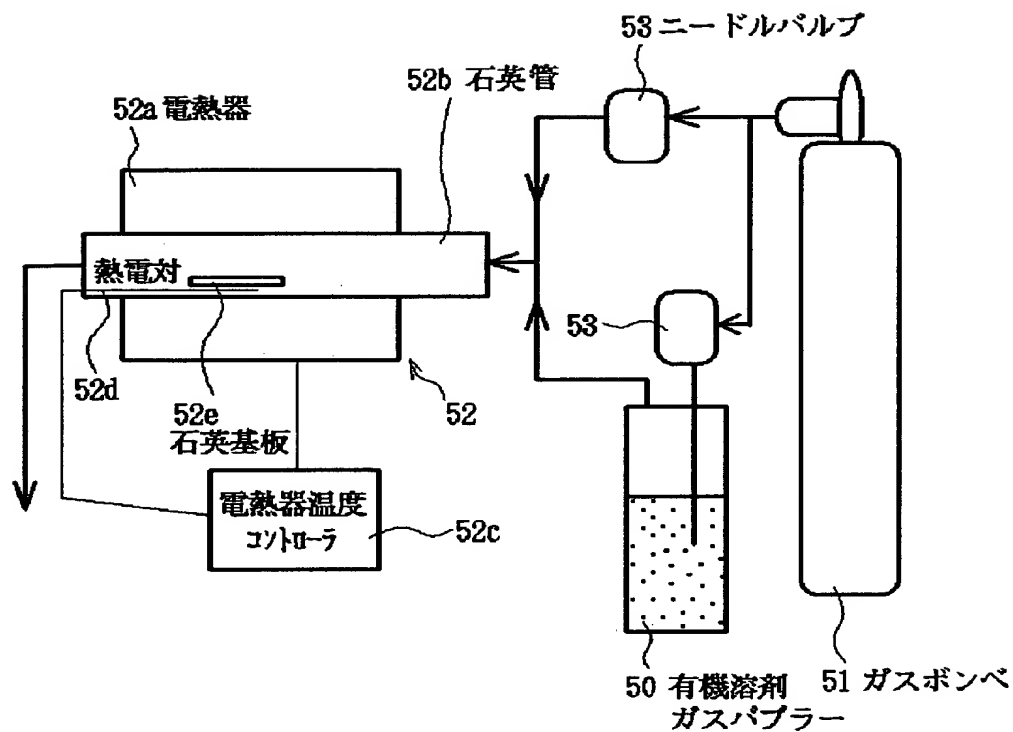


【図 3 8】

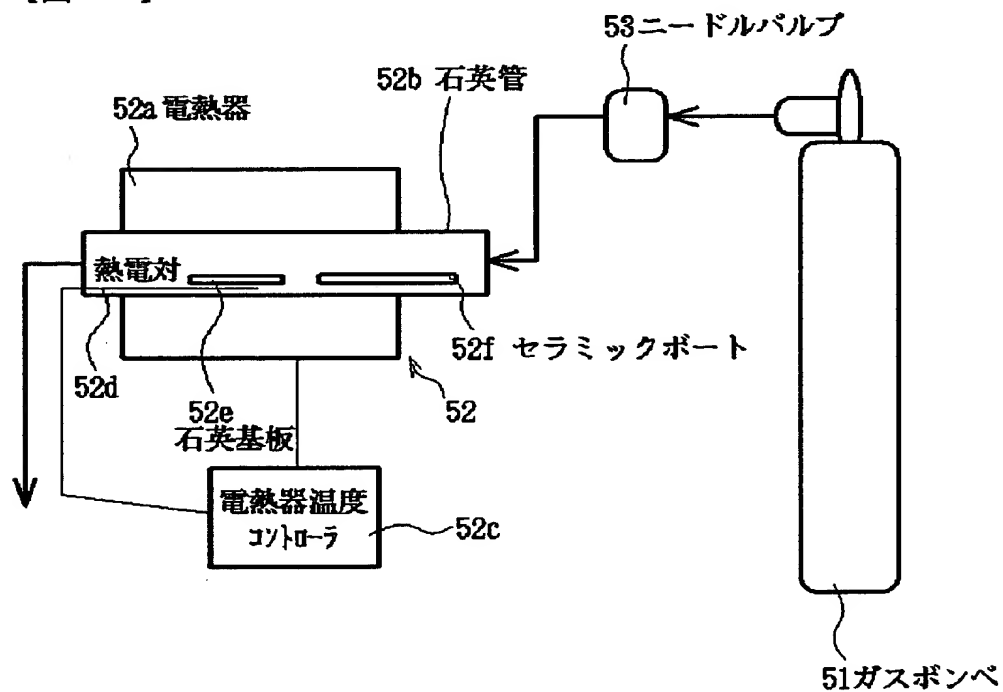


電解重合装置

【図 39】

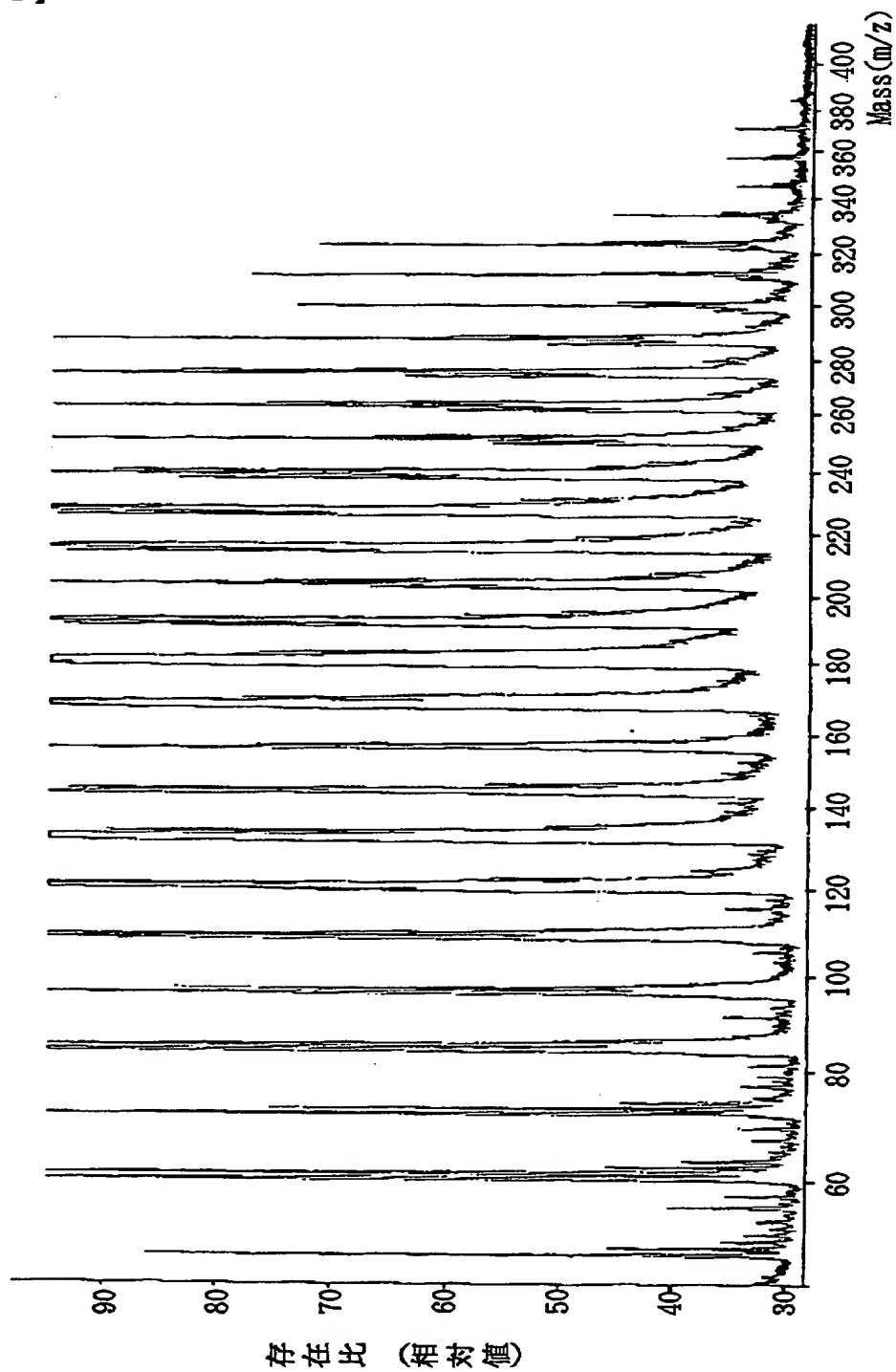


【図 40】



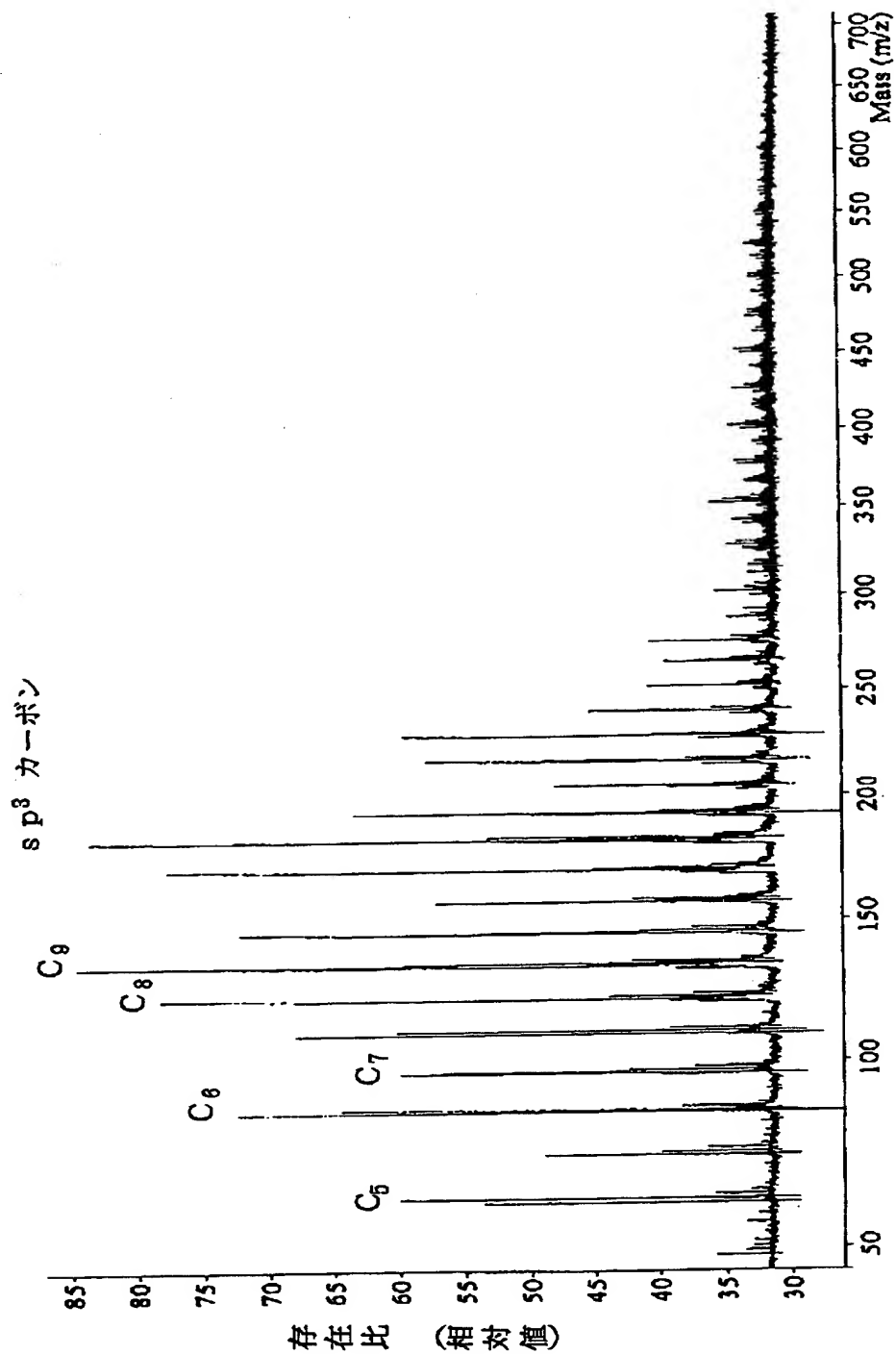
【図 4 1】

レーザーパワー 54 W



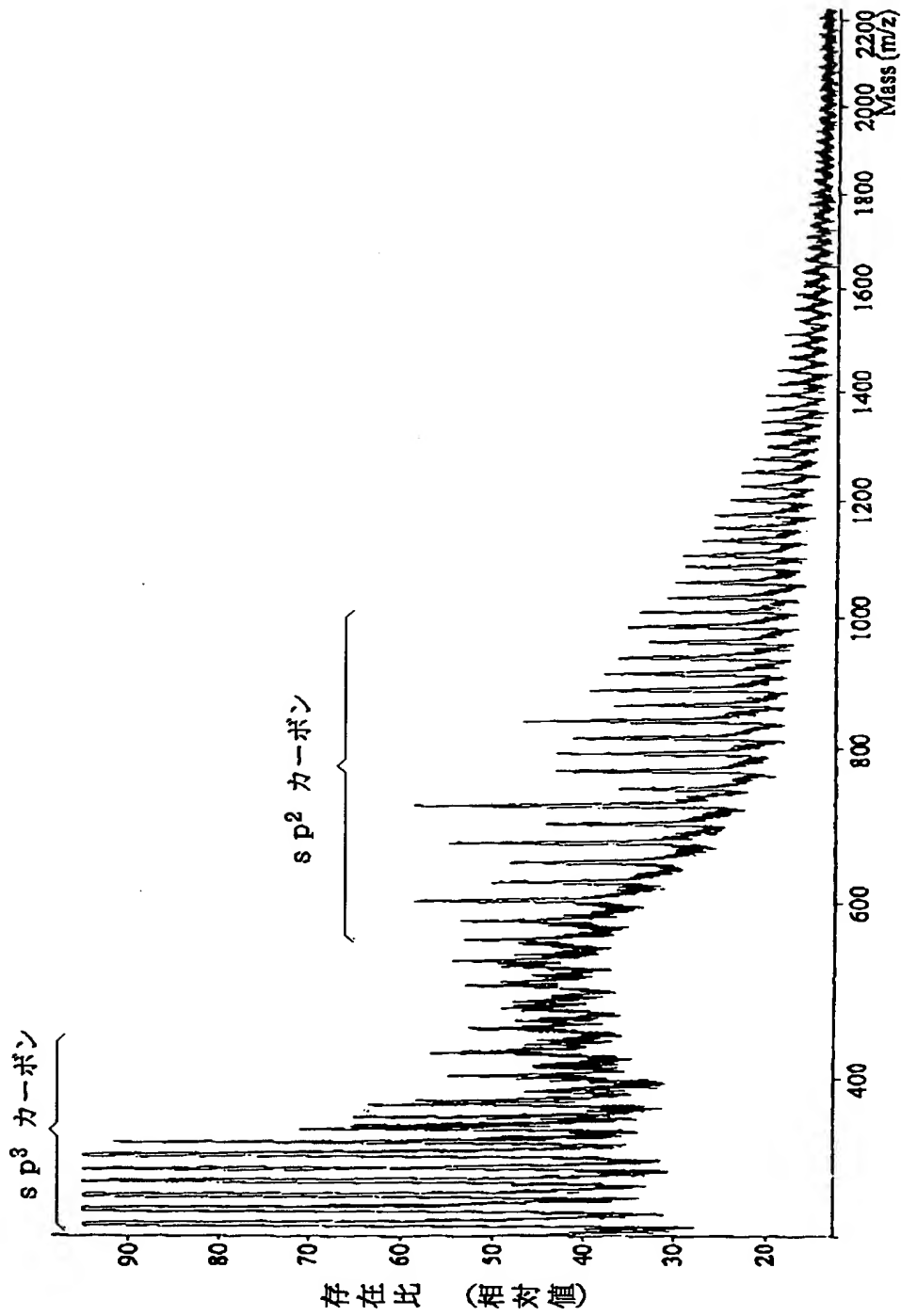
【図 4 2】

レーザーパワー 50 W

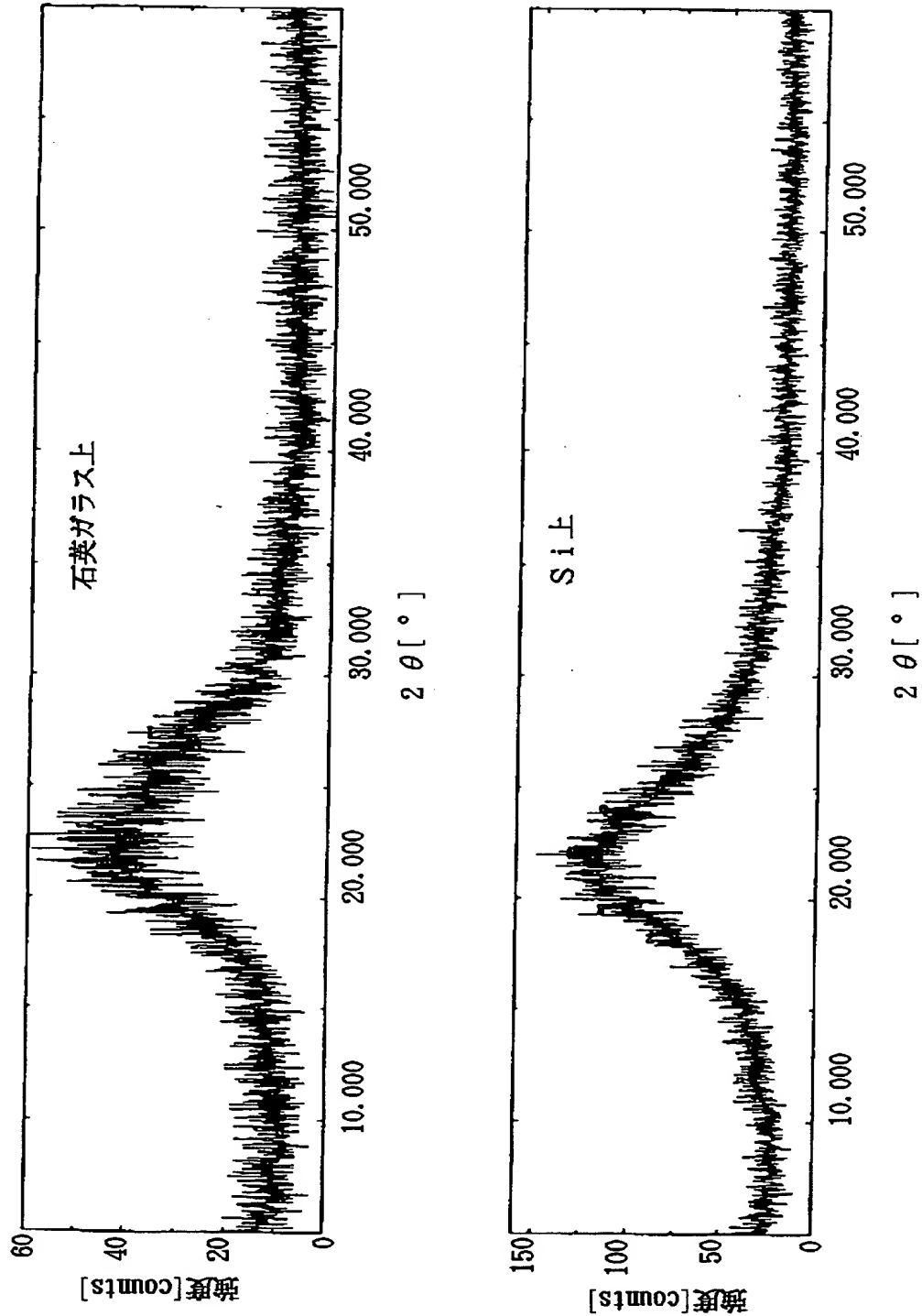


【図 4 3】

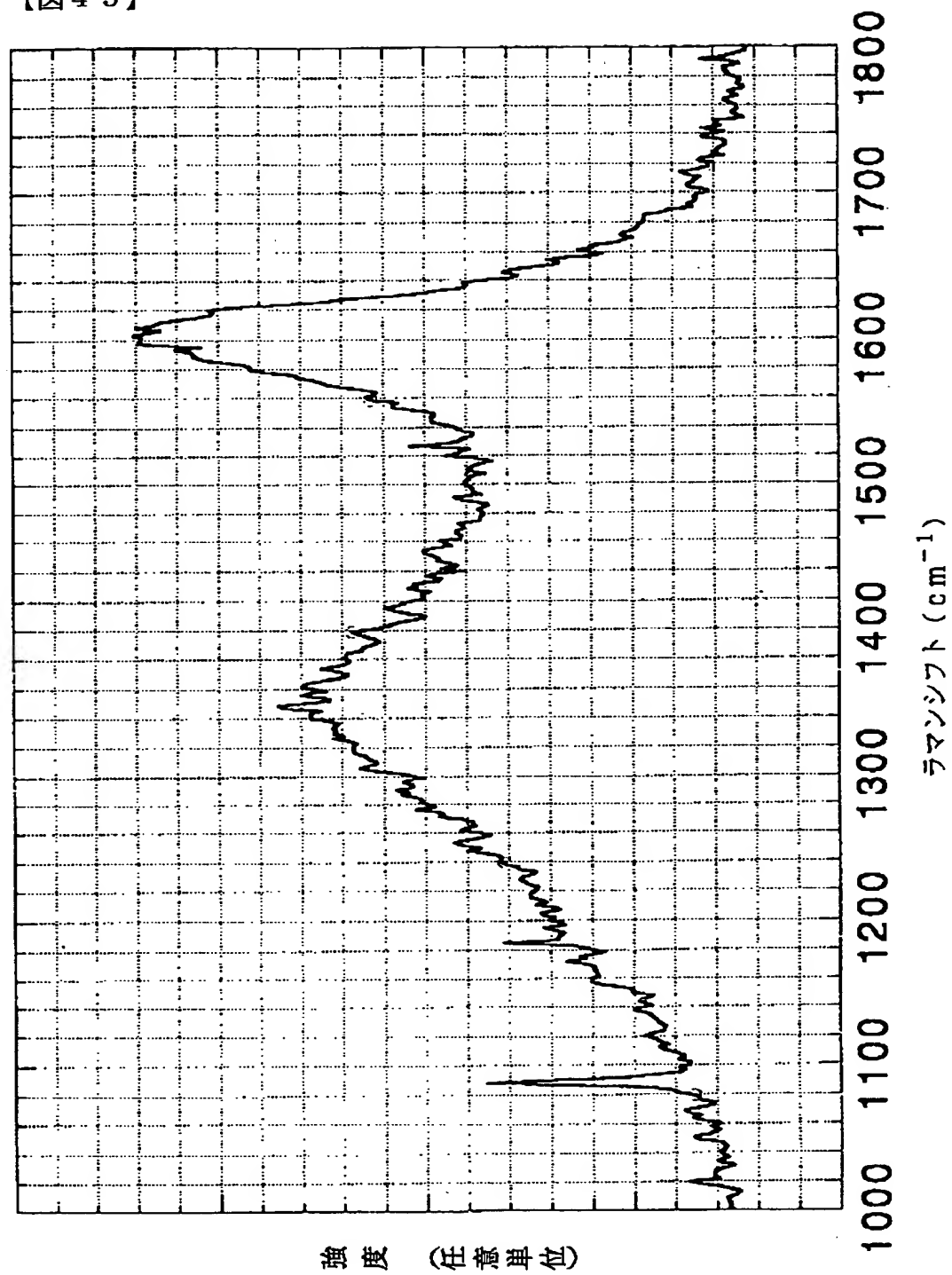
レーザーパワー 77W



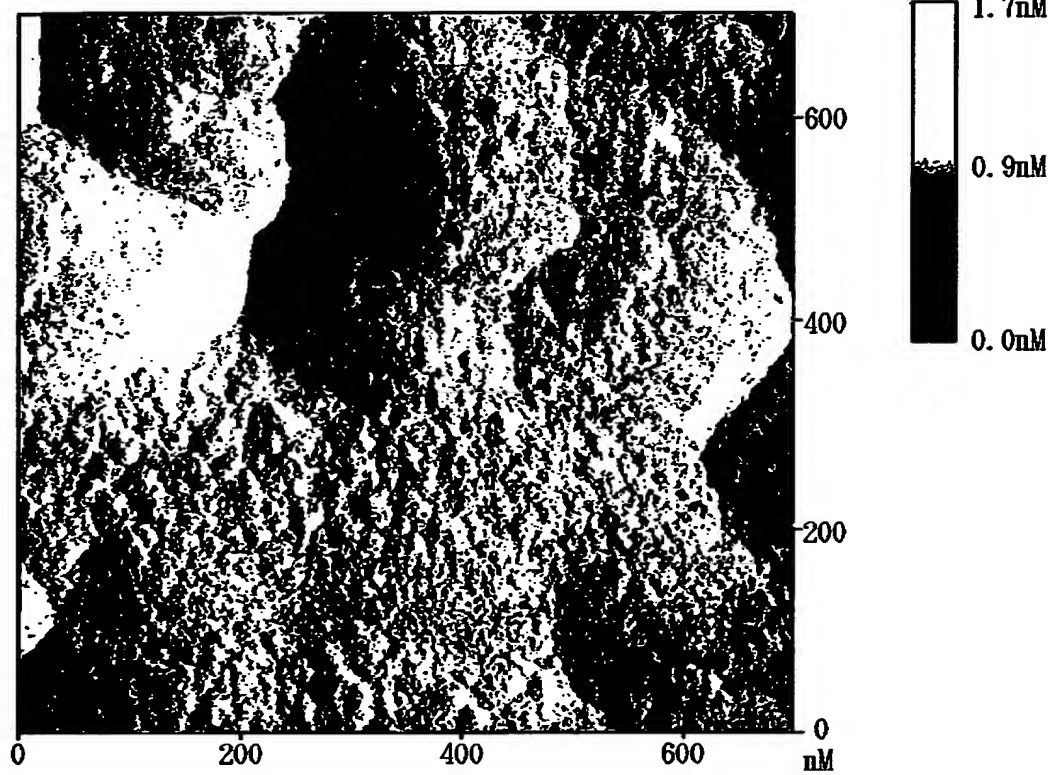
【図 4 4】



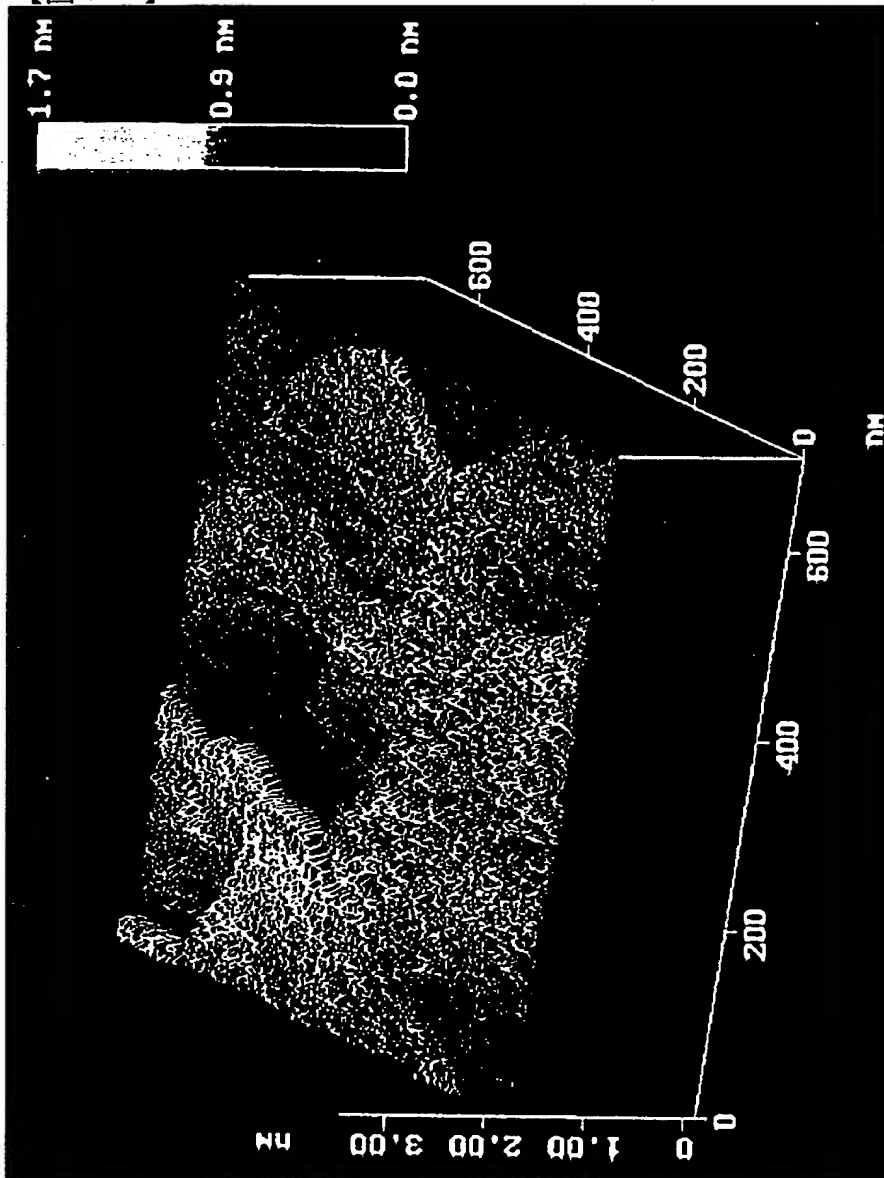
【図 45】



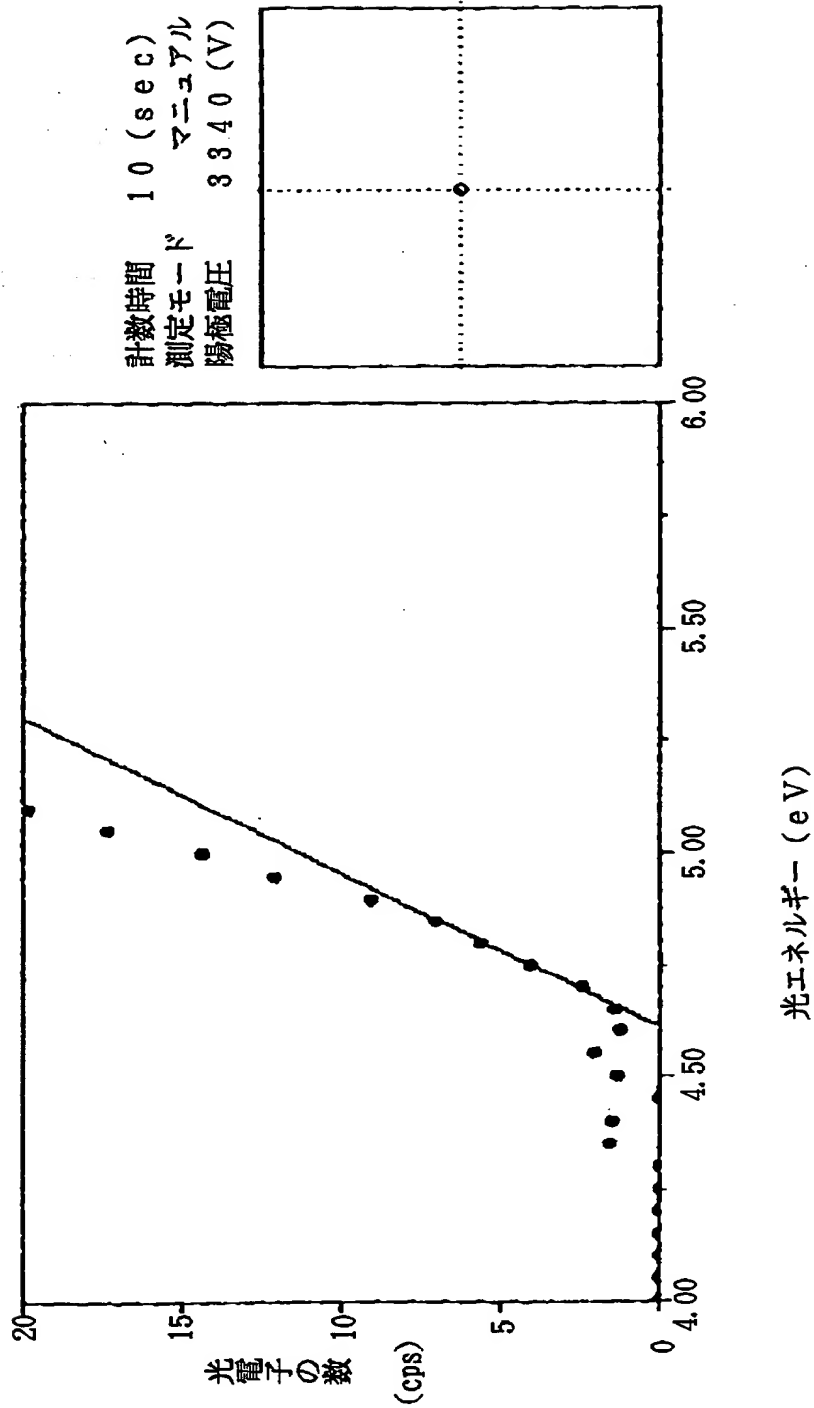
【図 4 6】



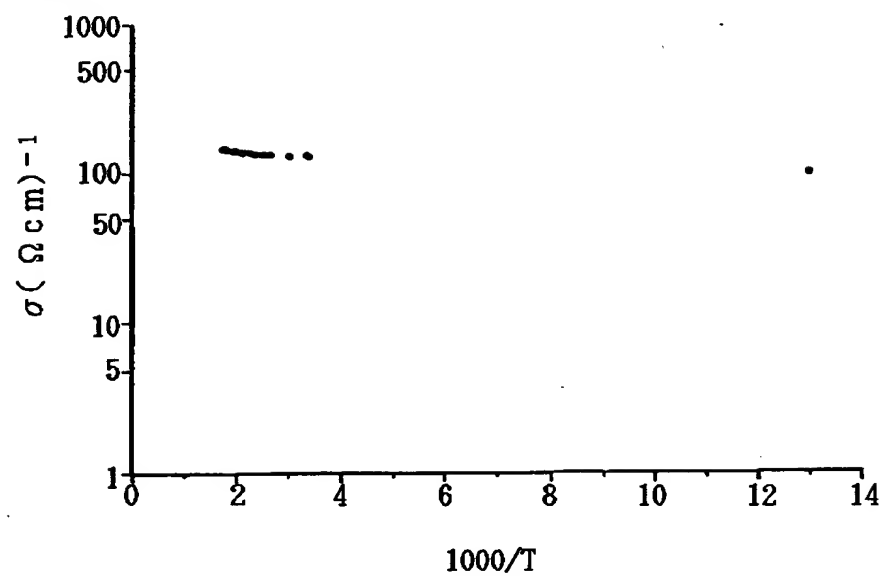
【图 47】



【図 48】

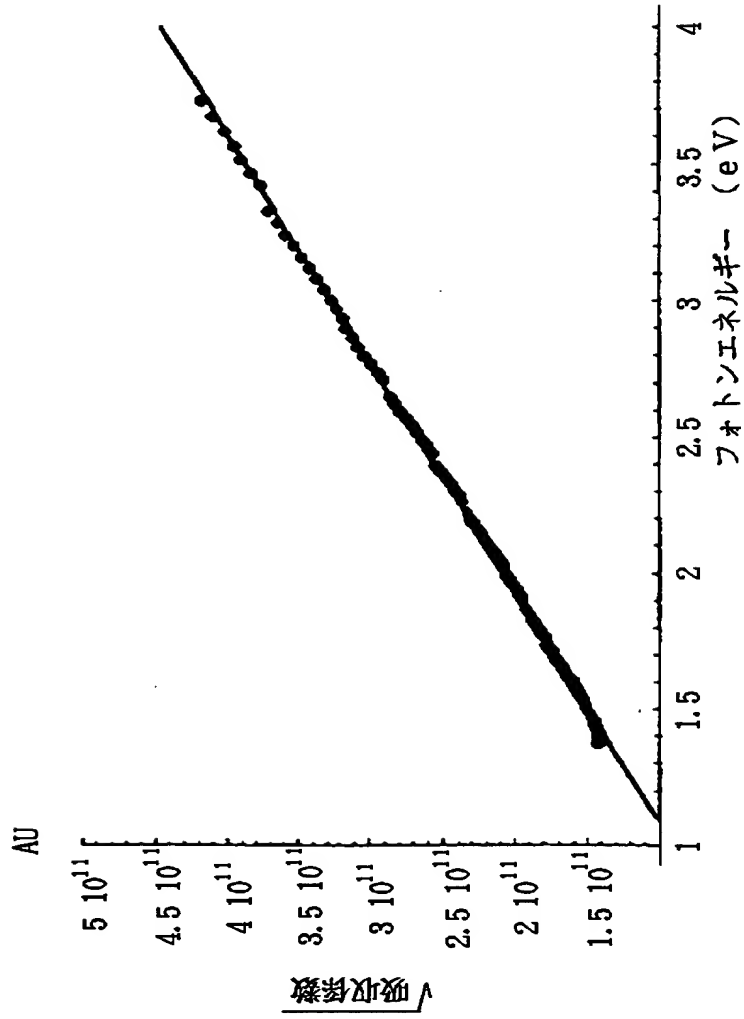


【図 49】

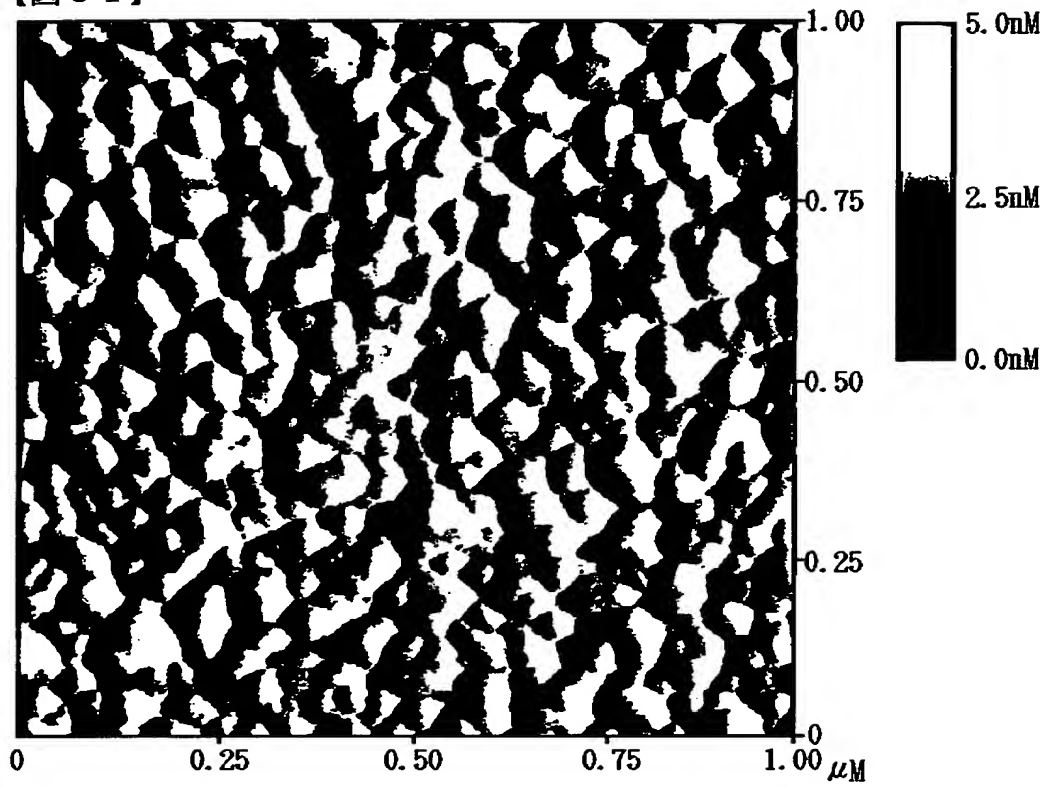


【図 50】

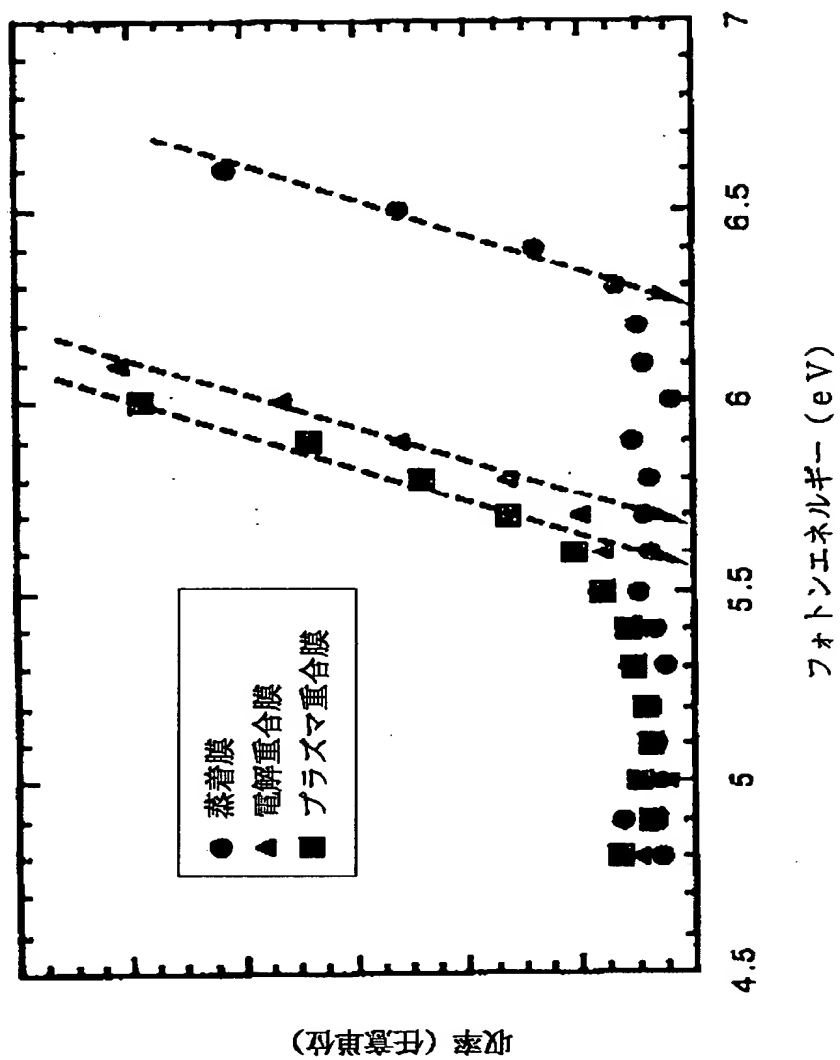
炭素薄膜の吸収



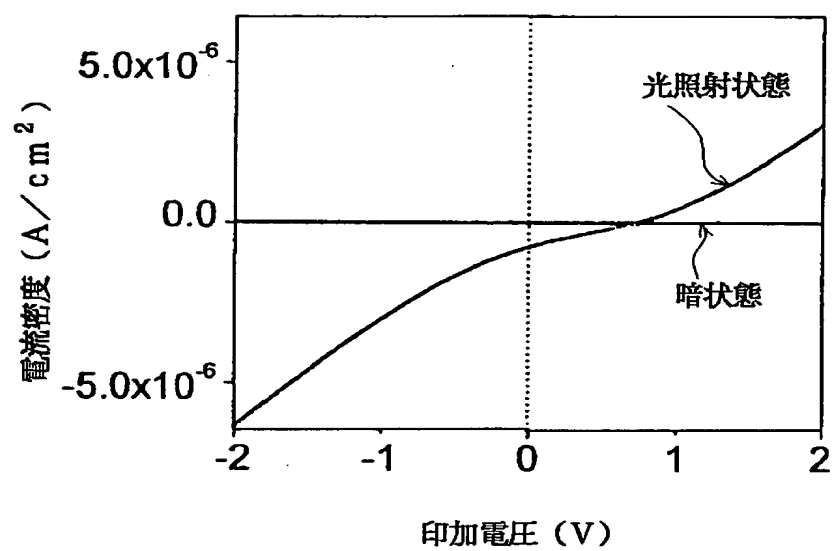
【図 5 1】



【図 52】



【図 5 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 構成材料の一部にフラーレン系薄膜を用い、各層間の密着性を高め、強度にすぐれた太陽電池やセンサー等が得られる、炭素系複合構造体及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 石英ガラス等の基板 1 の上に、炭素系薄膜 2 とフラーレン系薄膜 3 とが積層された、炭素系複合構造体である。そして炭素系薄膜 2 の形成には、有機化合物の熱分解を、またフラーレン系薄膜 3 の形成には、フラーレンの蒸着法や重合法を用いる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名 ソニー株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [591178012]

1. 変更年月日 1993年 9月24日

[変更理由] 住所変更

住 所 京都府相楽郡木津町木津川台9丁目2番地
氏 名 財団法人地球環境産業技術研究機構